

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

25

Electrochromic device, useful as a window, separating screen, protective screen, glazing, roof glazing, mirror or display device contains a bridged bipyridinium salt compound

Patent number: DE10023765
Publication date: 2001-11-22
Inventor: BERNETH HORST (DE); NEIGL RALF (DE); GAVRILOV VLADIMIR (RU); SHELEPIN IGOR (RU)
Applicant: BAYER AG (DE)
Classification:
 - international: C09D5/29; C09K9/02; G02F1/15
 - european: C09K9/02; G02F1/15V
Application number: DE20001023765 20000515
Priority number(s): DE20001023765 20000515

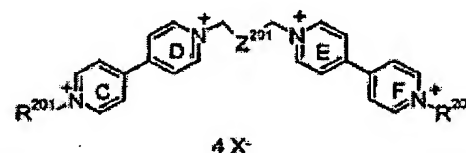
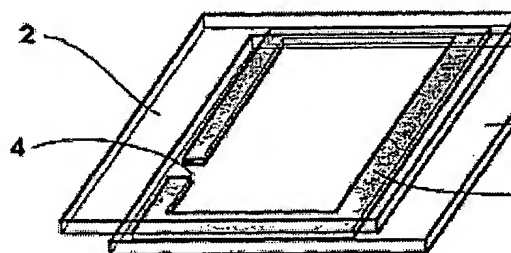
Also published



WO01
US2001

Abstract of DE10023765

An electrochromic device is filled with an electrochromic medium containing at least one reducible electrochromic substance OX2 and at least one oxidizable electrochromic substance RED1 whereby one OX2 compound is a bridged bipyridinium salt compound. An electrochromic device (I) comprises a pair of glass or plastic plates or plastic films of which at least one, preferably both plates or films, has an electrically conductive coating; at least one of the plates or films and its coating is transparent and the other is optionally metalized; at least one of the plates or films has the electrically conductive layer in separate, individually contacted area segments; whereby the plate or film is sealed by a sealing ring on the side of its conductive coating and the volume formed by both plates or films and the sealing ring is filled with an electrochromic medium (II) containing at least one reducible electrochromic substance OX2 and at least one oxidizable electrochromic substance RED1 whereby one OX2 compound is of formula (1). R<201>, R<202> = alkyl, cycloalkyl, alkenyl, aralkyl, -(C(PQ))<-> or a bivalent bridge B; Z<201> = CR<201>, R<211>, O, C=O or o-phenylene; R<210>, R<211> = 3-7C cycloalkan-1,1-diyl; C,D,E,F = rings optionally substituted by upto 4 alkyl and alkoxy rings or rings C and D and E and F are bonded via a -(CH2)4- or -CH=CH-CH=CH- bridge; P,Q = -CN or -COO-alkyl; X<-> = anion. Independent claims are included for: (i) electrochromic substances of formula (2)-(5); (ii) an electrochromic medium (II) containing at least one compound of formula (2)-(5). R<201>, -B-R<202> = methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, benzyl, phenylethyl, phenylpropyl, phenylbutyl or phenyl or a direct bond in formula (2) or R<201> is -B-(OX2<1>-B<1>)r-R<203>, -B-(RED1<1>-B')u-R<204> and -B-(RED1<1>-B-)n-(OX2<1>-B<1>-)r-R<205>; Z<201> = CH2, C=O or o-phenylene; B, B', B = bivalent bridges; -B'-R<203>, -B-R<204>, -B'-R<205> = H, methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, benzyl, phenylethyl, phenylpropyl, phenylbutyl or phenyl; OX2' = residue of a reversible electrochemically reducible redox system; RED1' = residue of a reversible electrochemically oxidizable redox system; k = 2-1000; l, r, u = 1-100; t, w = 1-1000.





19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

Offenlegungsschrift

DE 100 23 765 A 1

51 Int. Cl. 7:
C 09 D 5/29
C 09 K 9/02
G 02 F 1/15

21 Aktenzeichen: 100 23 765.7
22 Anmeldetag: 15. 5. 2000
43 Offenlegungstag: 22. 11. 2001

DE 100 23 765 A 1

71 Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

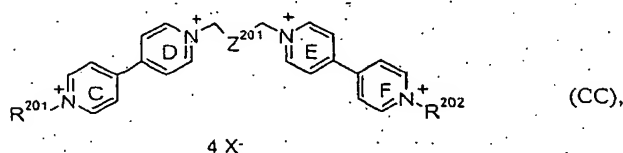
72 Erfinder:
Berneth, Horst, Dipl.-Chem. Dr., 51373 Leverkusen,
DE; Neigl, Ralf, Dipl.-Phys. Dr., 51373 Leverkusen,
DE; Shelepin, Igor, Dipl.-Chem. Dr., Dolgoprudny,
RU; Gavrilov, Vladimir, Dipl.-Chem. Dr.,
Dolgoprudny, RU

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Elektrochrome Vorrichtung

57 Eine elektrochrome Vorrichtung, enthaltend ein Paar Glas- oder Kunststoffplatten oder Kunststofffolien, von denen mindestens eine Platte oder Folie, vorzugsweise beide Platten oder Folien auf jeweils einer Seite mit einer elektrisch leitfähigen Beschichtung versehen sind, von denen wenigstens eine Platte oder Folie und ihre leitfähige Beschichtung transparent sind, von denen die andere verspiegelt sein kann und von denen wenigstens bei einer der beiden Platten oder Folien die elektrisch leitfähige Schicht in getrennte, einzeln kontaktierte Flächensegmente aufgeteilt sein kann, wobei die Platten oder Folien über einen Dichtungsring auf den Seiten ihrer leitfähigen Beschichtung zusammengefügt sind, und das Volumen, gebildet aus den beiden Platten oder Folien und dem Dichtungsring, mit einem elektrochromen Medium gefüllt ist, das mindestens eine reduzierbare elektrochrome Substanz OX_2 und mindestens eine oxidierbare elektrochrome Substanz RED_1 enthält, dadurch gekennzeichnet, dass ein OX_2 der Formel

$C=O$ oder o-Phenylen steht,
 R^{210} und R^{211} unabhängig voneinander für Wasserstoff,
Methyl oder Ethyl stehen oder
 $CR^{210}R^{211}$ für C_3 - bis C_7 -Cycloalkan-1,1-diyl steht,
die Ringe C, D, E und F unabhängig voneinander durch
bis zu 4 ...



entspricht,
worin
 R^{201} und R^{202} unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkaryl, Aryl, $-(C(PQ))_n$ oder eine bivalente Brücke B stehen,
 Z^{201} für einen bivalenten Rest der Formeln $CR^{210}R^{211}$, O,

DE 100 23 765 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine elektrochrome Vorrichtung sowie elektrochrome Substanzen.

[0002] Elektrochrome Vorrichtungen sind bereits bekannt, beispielsweise aus D. Theis in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 8, S. 622, Verlag Chemie 1987 und WO-A 94/23333. Man unterscheidet zwei Grundtypen:

Typ 1: vollflächige elektrochrome Vorrichtung.

Typ 2: elektrochrome Anzeigevorrichtungen mit strukturierten Elektroden.

[0003] Typ 1 findet beispielsweise bei elektrisch abdunkelbaren Fensterscheiben oder elektrisch abblendbaren Auto- spiegeln Anwendung. Solche Vorrichtungen sind beispielsweise aus US-A 4 902 108 bekannt.

[0004] Typ 2 findet bei Segment- und Matrixanzeigen Verwendung. Solche Anzeigevorrichtungen sind beispielsweise in DE-A 196 31 728 vorgeschlagen worden. Derartige Vorrichtungen können transmissiv oder bei Verspiegelung reflektiv betrachtet werden.

[0005] In WO-A 94/23333 werden elektrochrome Materialien verschiedener Bauweise gegenübergestellt, die aber nicht als Anzeigevorrichtungen verwendet werden:

Bauweise a: Die elektrochromen Substanzen liegen als Film oder Schicht fest auf den Elektroden (Ullmann, s. o.).

Bauweise b: Die elektrochromen Substanzen werden beim Redoxprozeß auf den Elektroden als Schicht abgeschieden (Ullmann, s. o.).

Bauweise c: Die elektrochromen Substanzen bleiben permanent in Lösung.

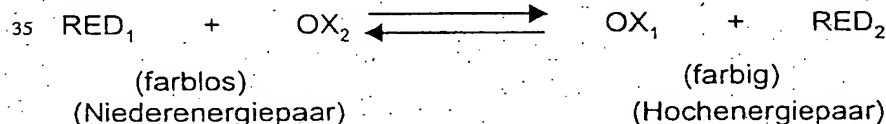
[0006] Für Bauweise a) ist als elektrochromes Material das Paar Wolframoxid/Palladiumhydrid das bekannteste.

[0007] Für Bauweise b) sind Viologene als elektrochrome Substanzen beschrieben worden. Diese Vorrichtungen sind nicht selbstlöschend, das erzeugte Bild bleibt also nach dem Abschalten des Stromes bestehen und kann nur durch Umpolen der Spannung wieder gelöscht werden. Solche Vorrichtungen sind nicht besonders beständig und erlauben keine hohe Zahl an Schaltzyklen.

[0008] Zudem sind insbesondere solche mit Wolframoxid/Palladiumhydrid aufgebauten Zellen wegen der Lichtstreuung an diesen elektrochromen Schichten nicht im durchfallenden Licht zu betreiben, sondern lediglich reflektiv.

[0009] Aus Elektrokhiimiya 13, 32-37 (1977), US-A 4 902 108 und US-A 5 140 455 ist ein elektrochromes System dieser letztgenannten Bauweise c) bekannt. In einer elektrochromen Zelle, die aus leitfähig beschichteten Glasplatten aufgebaut ist, ist eine Lösung eines Paares elektrochromer Substanzen in einem inerten Lösungsmittel enthalten.

[0010] Als Paar von elektrochromen Substanzen wird je eine elektrochemisch reversibel reduzierbare und eine reversibel oxidierbare Substanz verwendet. Beide sind im Grundzustand farblos oder nur schwach gefärbt. Unter Einfluß einer elektrischen Spannung wird die eine Substanz reduziert, die andere oxidiert, wobei beide farbig werden. Nach Abschalten der Spannung bildet sich bei beiden Substanzen der Grundzustand wieder zurück, wobei Entfärbung bzw. Farbaufhellung auftritt.



[0011] Aus US-A 4 902 108 ist bekannt, dass solche Paare von Redoxsubstanzen geeignet sind, bei denen die reduzierbare Substanz wenigstens zwei chemisch reversible Reduktionswellen im Cyclischen Voltammogramm und die oxidierbare Substanz entsprechend wenigstens zwei chemisch reversible Oxidationswellen besitzt.

[0012] Für elektrochrome Zellen der Bauweise c) sind verschiedene Anwendungen beschrieben worden. So können sie beispielsweise als Automobilrückspiegel ausgebildet sein, der bei Nachtfahrt durch Anlegen einer Spannung abgedunkelt werden kann und somit das Blenden durch Scheinwerfer nachfolgender Fahrzeuge verhindert (US-A 3 280 701, US-A 4 902 108, EP-A 0 435 689). Weiterhin können solche Zellen auch in Fensterscheiben oder Auto-Sonnendächern eingesetzt werden, wo sie nach Anlegen einer Spannung das Sonnenlicht abdunkeln. Ebenfalls beschrieben ist die Anwendung solcher Vorrichtungen als elektrochrome Anzeigevorrichtungen, beispielsweise in Segment- oder Matrix-Displays mit strukturierten Elektroden (DE-A 196 31 728).

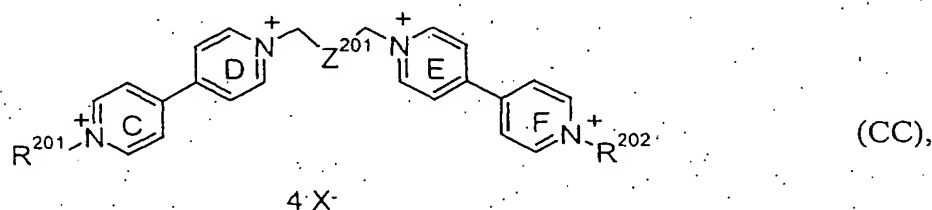
[0013] Die elektrochromen Zellen bestehen normalerweise aus einem Paar Glasplatten, von denen im Falle des Auto- spiegels eine verspiegelt ist. Eine Seite dieser Scheiben ist mit einer lichtdurchlässigen, elektrisch leitfähigen Schicht, beispielsweise Indium-Zinn-Oxid (ITO), flächig beschichtet, wobei im Falle der Anzeigevorrichtungen diese leitfähige Beschichtung in elektrisch voneinander getrennte Segmente aufgeteilt ist, die einzeln kontaktiert sind. Aus diesen Scheiben wird nun eine Zelle aufgebaut, indem sie mit ihrer einander zugewandten elektrisch leitfähig beschichteten Seite über einen Dichtungsring zu einer Zelle verbunden werden. In diese Zelle wird nun über eine Öffnung eine elektrochrome Flüssigkeit eingefüllt und die Zelle dicht verschlossen. Über die ITO-Schichten werden die beiden Scheiben mit einer Spannungsquelle verbunden.

[0014] Für viele Anwendungen ist es wichtig, den Farbton der elektrochromen Vorrichtung im stromführenden Zustand den jeweiligen Erfordernissen anpassen zu können. Häufig wird ein möglichst neutraler Farbton, z. B. ein Grau gewünscht. Bewährte elektrochrome Verbindungen sind Dipyridiniumsalze (Viologene) und Dihydrophenazine, die als Mischung jedoch ein grünstichiges Blau ergeben (z. B. US-A 4 902 108, WO 97/30134). Aus WO 98/44384 sind Derivate von Dipyridiniumsalzen und Dihydrophenazinen bekannt, deren Farbtöne sich von den Grundkörpern unterscheiden. Durch geeignete Mischung von bis zu 5 solcher elektrochromer Verbindungen lässt sich ein vorgewählter Farbton, beispielsweise auch ein Grau, einstellen. Solche komplexen Mischungen sind aber schwierig auszubalancieren, vor allem dann, wenn die elektrochrome Vorrichtung bei verschiedene Spannungen betrieben werden soll und der Farbton spannungsunabhängig sein soll. Auch sind die in WO 98/44384 beschriebenen Derivate der Dipyridiniumsalze und Dihydrophenazine nicht immer leicht zugänglich.

[0015] Es bestand deshalb Bedarf an einer elektrochromen Verbindung, welche im Redoxverhalten gut mit Dipyridini-

umsalzen und Dihydrophenazinen harmoniert, in der Mischung mit Dipyridiniumsalzen und Dihydrophenazinen in den in elektrochromen Zellen üblichen Lösungsmitteln die fehlende Rotkomponente liefert und synthetisch gut zugänglich ist.

[0016] Es wurde nun gefunden, dass verbrückte Viologene der Formel (CC)



worin

R^{201} und R^{202} unabhängig voneinander ihr Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Aralkyl, Aryl, $-[C(PQ)]^+$ oder eine bivalente Brücke B stehen,

Z^{201} für einen bivalenten Rest der Formeln $CR^{210}R^{211}$, O, C=O oder o-Phenylen steht,

R^{210} und R^{211} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen oder

$CR^{210}R^{211}$ für C₃- bis C₇-Cycloalkan-1,1-diyl steht,

die Ringe C, D, E und F unabhängig voneinander durch bis zu 4 Alkyl- und/oder Alkoxy-Reste substituiert sein können oder die Ringe C und D bzw. die Ringe E und F über eine $-(CH_2)_4$ - oder $-CH=CH-CH=CH-$ Brücke verbunden sein können,

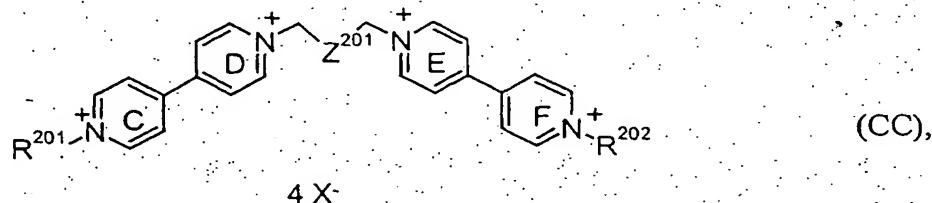
P und Q unabhängig voneinander für -CN oder -COO-Alkyl stehen und

X^- für ein Anion steht,

eine solche gewünschte elektrochrome Verbindung darstellen.

[0017] Ganz besonders überraschend wurde gefunden, dass verbrückte Viologene der Formel (CC) in elektrochromen Vorrichtungen verglichen mit entsprechenden nicht verbrückten Viologen zu einer deutlich verbesserten Lichtechtheit führen.

[0018] Gegenstand der Erfindung ist demnach eine elektrochrome Vorrichtung, enthaltend ein Paar Glas- oder Kunststoffplatten oder Kunststofffolien, von denen mindestens eine Platte oder Folie, vorzugsweise beide Platten oder Folien auf jeweils einer Seite mit einer elektrisch leitfähigen Beschichtung versehen sind, von denen wenigstens eine Platte oder Folie und ihre leitfähige Beschichtung transparent sind, von denen die andere verspiegelt sein kann und von denen wenigstens bei einer der beiden Platten oder Folien die elektrisch leitfähige Schicht in getrennte, einzeln kontaktierte Flächensegmente aufgeteilt sein kann, wobei die Platten oder Folien über einen Dichtungsring auf den Seiten ihrer leitfähigen Beschichtung zusammengefügt sind, und das Volumen, gebildet aus den beiden Platten oder Folien und dem Dichtungsring, mit einem elektrochromen Medium gefüllt ist, das mindestens eine reduzierbare elektrochrome Substanz OX_2 und mindestens eine oxidierbare elektrochrome Substanz RED_1 enthält, dadurch gekennzeichnet, dass ein OX_2 der Formel



entspricht,

worin

R^{201} und R^{202} unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Aralkyl, Aryl, $-[C(PQ)]^+$ oder eine bivalente Brücke B stehen,

Z^{201} für einen bivalenten Rest der Formeln $CR^{210}R^{211}$, C=O oder o-Phenylen steht,

R^{210} und R^{211} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen oder

$CR^{210}R^{211}$ für C₃- bis C₇-Cycloalkan-1,1-diyl steht,

die Ringe C, D, E und F unabhängig voneinander durch bis zu 4 Alkyl- und/oder Alkoxy-Reste substituiert sein können oder die Ringe C und D bzw. die Ringe E und F über eine $-(CH_2)_4$ - oder $-CH=CH-CH=CH-$ Brücke verbunden sein können

P und Q unabhängig voneinander für -CN oder -COO-Alkyl stehen und

X^- für ein Anion steht.

[0019] Einige verbrückte Bipyridiniumsalze der Formel (CC) sind bereits bekannt (z. B. Bull. Chem. Soc. Japan 55 (1982) 513; J. Amer. Chem. Soc. 108 (1986) 3380; Z. Naturforsch. 39b (1984 74; Tetrahedron 42 (1986) 1665; J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 1996 225).

[0020] Die Verwendung von Bipyridiniumsalzen (Viologen), die über eine Brücke verbunden sind, in elektrochromen Vorrichtungen ist beispielsweise aus US-A 4 902 108 bekannt. Dort ist jedoch die Brücke allgemein formuliert. Speziell genannt ist nur ein Derivat mit einer C₄-Brücke (tetramethylene bis[4(1-benzylpyridine-4'-yl)pyridinium]tetrafluoroborate, exempli II, VI). Diese Verbindung sowie solche mit längerer Brücke ergeben bei Reduktion ebenso wie nicht verbrückte Viologene eine Blaufärbung und sind folglich nicht als die gewünschte Rotkomponente geeignet.

[0021] Bevorzugt ist eine elektrochrome Vorrichtung enthaltend mindestens ein OX_2 der Formel (CC),

worin

R^{201} und R^{202} unabhängig voneinander für C_1 - bis C_{18} -Alkyl, C_3 - bis C_8 -Cycloalkyl, C_2 - bis C_{18} -Alkenyl, C_7 - bis C_{10} -Aralkyl, C_6 - bis C_{10} -Aryl oder $-[C(CN)_2]^-$, $-[C(CN)COO-C_1- \text{ bis } -C_4-Alkyl]^-$ oder $-[C(COO-C_1- \text{ bis } -C_4-Alkyl)_2]^-$ stehen,

Z^{201} für CH_2 , $C=O$ oder o -Phenylene steht,

die Ringe C, D, E und F unabhängig voneinander durch bis zu 4 Methyl-Reste substituiert sein können oder die Ringe C und D bzw. die Ringe E und F über eine $-(CH_2)_4-$ oder $-CH=CH-CH=CH-$ Brücke verbunden sein können und X^- für ein Anion steht.

[0022] Besonders bevorzugt ist eine elektrochrome Vorrichtung enthaltend mindestens ein OX_2 der Formel (CC),

10 worin

R^{201} und R^{202} unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Benzyl, Phenethyl, Phenylpropyl, Phenylbutyl oder Phenyl stehen,

Z^{201} für CH_2 , $C=O$ oder o -Phenylene steht,

die Ringe C und D bzw. die Ringe E und F über eine $-CH=CH-CH=CH-$ Brücke verbunden sein können und

15 X^- für ein Anion steht.

[0023] Ganz besonders bevorzugt sind R^{201} und R^{202} sowie die Ringe C bis F gleich.

[0024] In ganz besonderem Maße bevorzugt stehen

R^{201} und R^{202} für Methyl, Butyl, Heptyl oder Phenylpropyl und sind untereinander gleich

Z^{201} für CH_2 und

20 die Ringe C und D bzw. E und F sind nicht über eine Brücke verbunden.

[0025] Ein OX_2 der Formel (CC) kann auch Bestandteil einer oligo- oder polymeren Verbindung sein.

[0026] Bevorzugt ist folglich auch eine elektrochrome Vorrichtung enthaltend mindestens ein OX_2 der Formel (CC),

worin

mindestens einer der Reste R^{201} und R^{202} für eine bivalente Brücke B steht und gegebenenfalls der andere für C_1 - bis C_{18} -Alkyl, C_3 - bis C_8 -Cycloalkyl, C_2 - bis C_{18} -Alkenyl, C_7 - bis C_{10} -Aralkyl, C_6 - bis C_{10} -Aryl oder $-[C(CN)_2]^-$, $-[C(CN)COO-C_1- \text{ bis } -C_4-Alkyl]^-$ oder $-[C(COO-C_1- \text{ bis } -C_4-Alkyl)_2]^-$ steht,

25 Z^{201} für CH_2 , $C=O$ oder o -Phenylene steht,

die Ringe C, D, E und F unabhängig voneinander durch bis zu 4 Methyl-Reste substituiert sein können oder die Ringe C und D bzw. die Ringe E und F über eine $-(CH_2)_4-$ oder $-CH=CH-CH=CH-$ Brücke verbunden sein können und

30 X^- für ein Anion steht,

wobei über die Brücke B eine weitere elektrochrome Substanz der Formel (CC) angebunden sein kann oder aber eine andere elektrochrome Substanz OX_2 bzw. RED_1 .

[0027] Besonders bevorzugt ist eine elektrochrome Vorrichtung enthaltend mindestens ein OX_2 der Formel (CC), das Bestandteil einer der Formeln

35

40

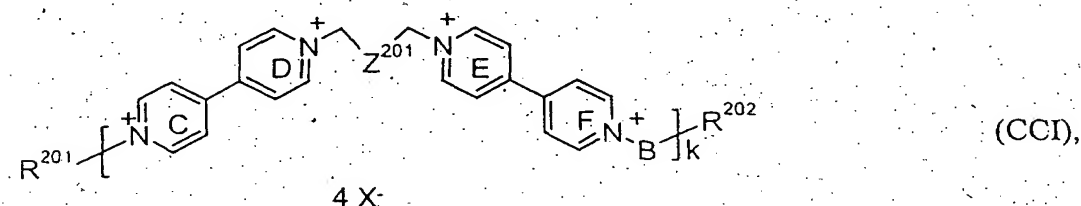
45

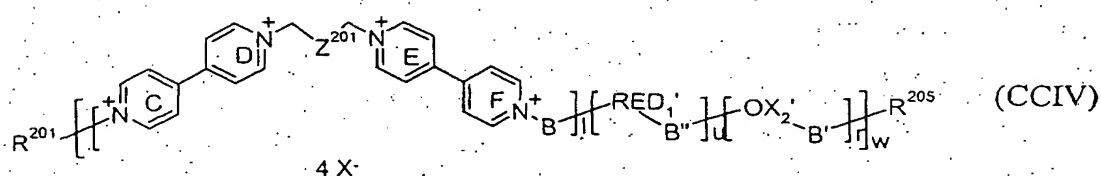
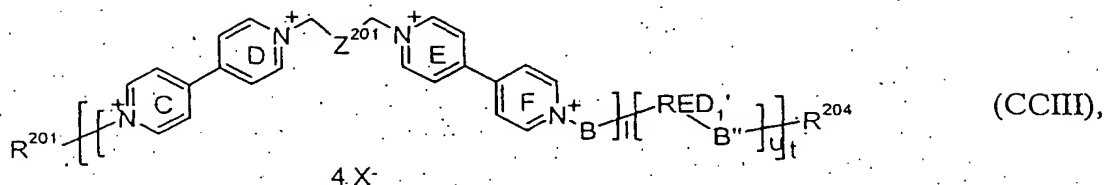
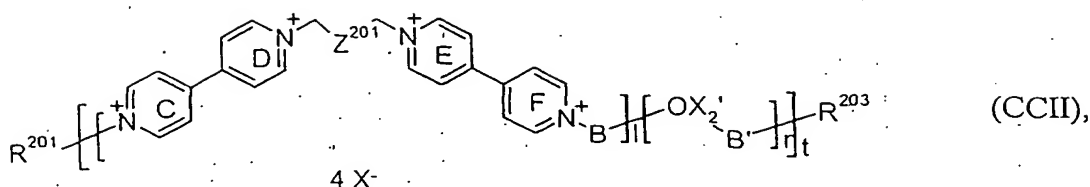
50

55

60

65





ist,

worin

R²⁰¹ und -B-R²⁰² unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Benzyl, Phenethyl, Phenylpropyl, Phenylbutyl oder Phenyl stehen oder

R²⁰¹ und R²⁰² in Formel (CCI) gemeinsam eine direkte Bindung bedeuten, und

R²⁰¹ in Formel (CCII), (CCIII) und (CCIV) für -B-[OX₂'-B']_r-R²⁰³ beziehungsweise -B-[RED₁'-B'']_u-R²⁰⁴ beziehungsweise -B-[RED₁'-B'']_u-[OX₂'-B']_r-R²⁰⁵ stehen kann,

Z²⁰¹ für CH₂, C=O oder o-Phenylen steht,

die Ringe C und D bzw. die Ringe E und F über eine -CH=CH-CH=CH- Brücke verbunden sein können,

B, B' und B'' unabhängig voneinander für eine bivalente Brücke stehen,

-B'-R²⁰³, -B''-R²⁰⁴ und -B'-R²⁰⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Benzyl, Phenethyl, Phenylpropyl, Phenylbutyl oder Phenyl stehen,

OX₂' für den Rest eines reversibel elektrochemisch reduzierbaren Redoxsystems steht, und

RED₁' für den Rest eines reversibel elektrochemisch oxidierbaren Redoxsystems steht,

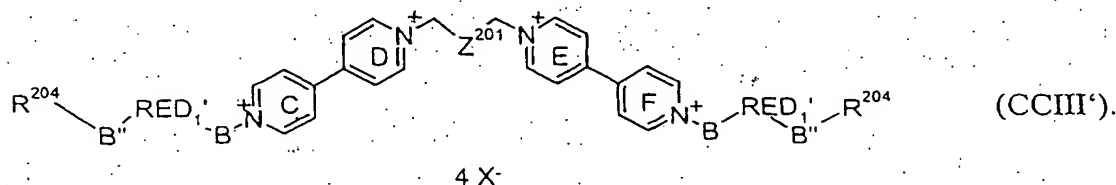
k für eine ganze Zahl von 2 bis 1000 steht,

l, r und u unabhängig für eine ganze Zahl von 1 bis 100 stehen,

t und w unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 1000 stehen und

X⁻ für ein Anion steht.

[0028] Die Formeln sind so zu verstehen, dass die verschiedenen mit Klammer und Index gekennzeichneten Formelteile in beliebiger Reihenfolge zueinander stehen können. Mit beispielsweise Formel (CCIII) soll folglich auch beispielsweise die folgende Formel gemeint sein:



[0029] Bevorzugt stehen B, B' und B'' für eine Brücke der Formeln -(CH₂)_n- oder -[Y¹_s(CH₂)_m-Y²]_o-(CH₂)_p-Y³_q-, die durch C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy, Halogen oder Phenyl substituiert sein kann.

Y¹ bis Y³ unabhängig voneinander für O, S, NR⁶⁰, COO, CONH, NHCONH, Cyclopentandiyl, Cyclohexandiyl, Phenylen oder Naphthylen stehen,

R⁶⁰ C₁- bis C₆-Alkyl, C₂- bis C₆-Alkenyl, C₄- bis C₇-Cycloalkyl, C₇- bis C₁₅-Aralkyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl bedeutet,

n eine ganze Zahl von 1 bis 12 bedeutet,

m und p unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 8 bedeuten,

o eine ganze Zahl von 0 bis 6 bedeutet und

q und s unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten,

5 wobei sie aber in den Resten $-B-R^{202}$, $-B'-R^{203}$, $-B''-R^{204}$ und $-B''-R^{205}$ für eine direkte Bindung stehen.

[0030] Besonders bevorzugt stehen B, B' und B'' für eine Brücke der Formeln $-(CH_2)_n-$ oder $-(CH_2)_m-C_6H_4-(CH_2)_p-$,
worin

n eine ganze Zahl von 2 bis 8, insbesondere 3 bis 5 bedeutet,

m und p unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 1 bis 4, insbesondere 1 bedeuten und

10 der Rest $-C_6H_4-$ o-, m- oder p-ständig substituiert ist,

wobei sie aber in den Resten $-B-R^{202}$, $-B'-R^{203}$, $-B''-R^{204}$ und $-B''-R^{205}$ für eine direkte Bindung stehen.

[0031] Die bevorzugten Bedeutungen von OX_2 und RED_1 werden weiter unten erläutert.

[0032] Ganz besonders bevorzugt ist eine elektrochrome Vorrichtung enthaltend eine elektrochrome Substanz der Formel (CCI),

15 worin

R^{201} und $-B-R^{202}$ für Methyl, Butyl, Heptyl oder Phenylpropyl stehen und untereinander gleich sind,

Z^{201} für CH_2 steht,

B für $-(CH_2)_3-$ oder $-(CH_2)_4-$ steht,

k für eine ganze Zahl von 2 bis 100 steht,

20 die Ringe C und D bzw. E und F nicht verbunden sind und

X^- für ein Anion steht.

[0033] Ebenfalls ganz besonders bevorzugt ist eine elektrochrome Vorrichtung enthaltend eine elektrochrome Substanz der Formel (CCIII),

worin

25 R^{201} für Methyl, Butyl Heptyl oder Phenylpropyl steht,

Z^{201} für CH_2 steht,

B für $-(CH_2)_3-$ oder $-(CH_2)_4-$ steht,

l, u und t 1 bedeuten,

$RED_1-B''-R^{204}$ für den Rest eines reversibel elektrochemisch oxidierbaren Redoxsystems steht, wie es weiter unten näher erläutert wird,

30 die Ringe C und D bzw. E und F nicht verbunden sind und

X^- für ein Anion steht.

[0034] Die erfindungsgemäße elektrochrome Vorrichtung enthält neben elektrochromen Substanzen OX_2 der Formeln (CC), (CCI) und (CCII) mindestens eine elektrochrome Substanz RED_1 . Sie kann aber auch weitere RED_1 und/oder OX_2 enthalten. Dies gilt auch für die erfindungsgemäßen elektrochromen Vorrichtungen, die elektrochrome Substanzen der Formeln (CCIII) und/oder (CCIV) enthalten.

[0035] Durch Auswahl der elektrochromen Verbindungen RED_1 und OX_2 und/oder Mischungen davon lassen sich beliebige monochrome Farbtöne einstellen. Für eine polychrome Farbdarstellung können zwei oder mehrere solcher elektrochromer Vorrichtungen flächig aufeinander gelegt werden, wobei jede dieser Vorrichtungen einen anderen Farbton erzeugen kann. Vorzugsweise wird ein solcher Stapel so aufgebaut, dass die sich berührenden Vorrichtungen eine lichtdurchlässige Platte gemeinsam haben, die dann auch auf beiden Seiten leitfähig beschichtet ist und je nach Ausführung in Segmente unterteilt ist. Beispielsweise besteht dann ein Stapel aus drei elektrochromen Vorrichtungen aus mindestens vier Platten. Durch Einschalten von Segmenten in verschiedenen dieser gestapelten Vorrichtungen lassen sich mehrfarbige Anzeigen realisieren. Werden hintereinander liegende Segmente verschiedener solcher Vorrichtungen eingeschaltet, erhält man Mischfarben. So lassen sich im Rahmen einer Trichromie beliebige Farben darstellen, also beispielsweise bunte Bilder.

[0036] Bevorzugt sind aber solche erfindungsgemäßen elektrochromen Vorrichtungen, die durch Mischung der elektrochromen Substanzen der Formeln (CC) bis (CCIV) untereinander und/oder mit anderen geeigneten elektrochromen Substanzen OX_2 und/oder RED_1 im stromführenden Zustand eine graue oder schwarze Färbung aufweisen.

50 [0037] Geeignete reduzierbare elektrochrome Substanzen OX_2 und oxidierbare elektrochrome Substanzen RED_1 sind folgende, wobei

a) die reduzierbare Substanz mindestens eine, vorzugsweise wenigstens zwei chemisch reversible Reduktionswellen im cyclischen Voltammogramm und die oxidierbare Substanz entsprechend mindestens eine, vorzugsweise wenigstens zwei chemisch reversible Oxidationswellen besitzen, oder

55 b) die reduzierbare Substanz und die oxidierbare Substanz über eine Brücke B kovalent aneinander gebunden sind, oder

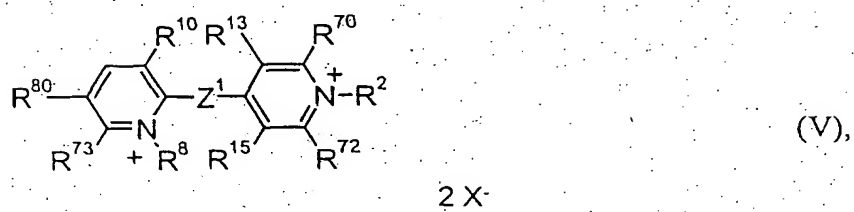
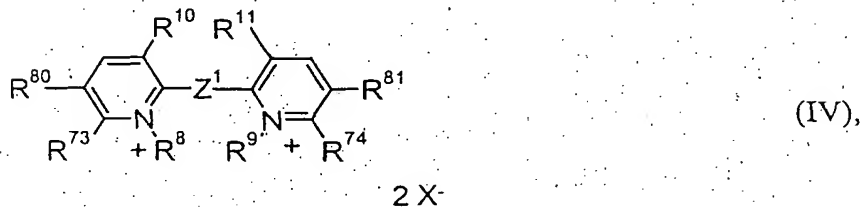
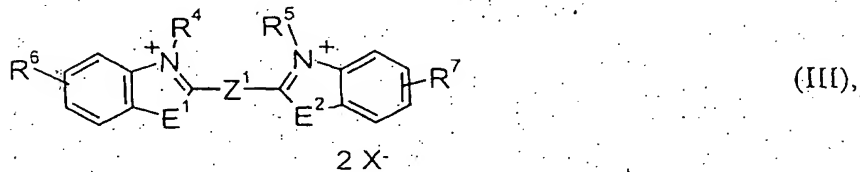
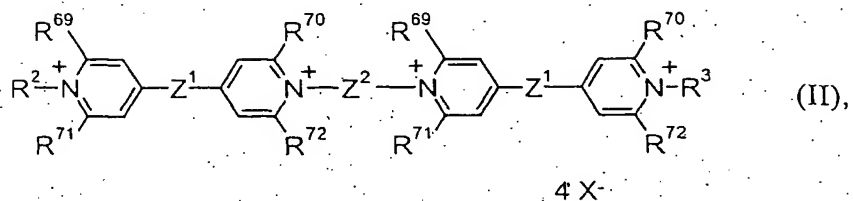
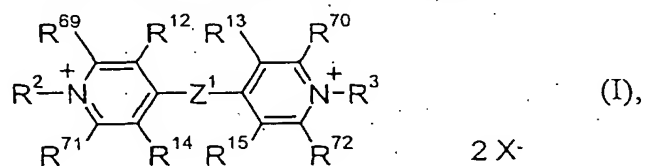
c) als reduzierbare und/oder oxidierbare Substanz solche ausgewählt sind, bei denen der reversible Übergang zwischen der oxidierbaren Form und der reduzierbaren Form oder umgekehrt mit dem Bruch bzw. dem Aufbau einer σ -Bindung verbunden ist, oder

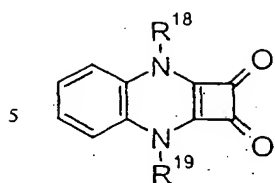
60 d) die reduzierbare Substanz und/oder die oxidierbare Substanz Metallsalze oder Metallkomplexe sind von solchen Metallen, die in mindestens zwei Oxidationsstufen existieren, oder

e) die reduzierbare und/oder oxidierbare Substanz Oligo- und Polymere sind, die mindestens eines der genannten Redoxsysteme, aber auch Paare solcher Redoxsysteme, wie sie unter a) bis d) definiert sind, enthalten.

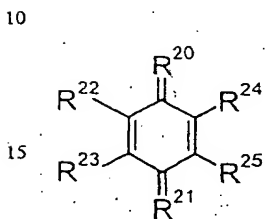
65

[0038] Im Sinne der Erfindung geeignete OX_2 und RED_1 sind solche Substanzen, die bei ihrer Reduktion bzw. Oxidation an der Kathode bzw. Anode in dem genannten Lösungsmittel Produkte RED_2 und OX_1 liefern, die keine chemische Folgereaktion eingehen, sondern komplett wieder zu OX_2 und RED_1 oxidiert bzw. reduziert werden können.

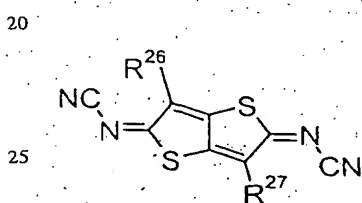
[0039] Geeignete reduzierbare Substanzen OX_2 sind beispielsweise



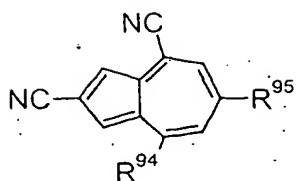
(VII),



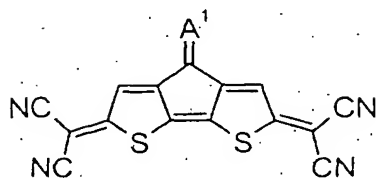
(VIII),



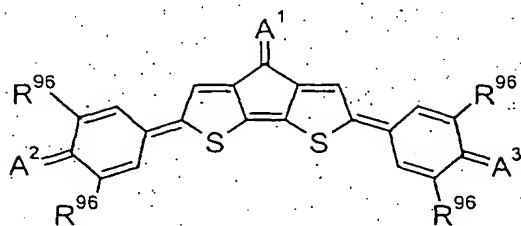
(IX),



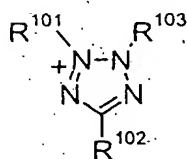
(X),



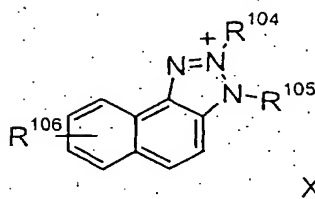
(XI),



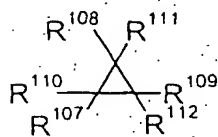
(XII),



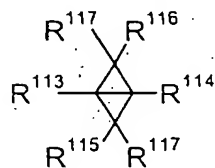
(CI),



(CII),



(CIII),

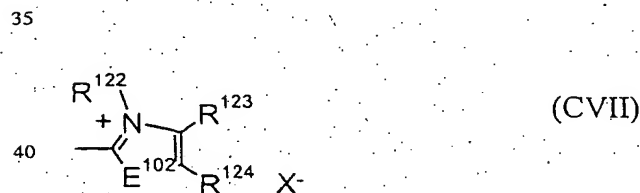
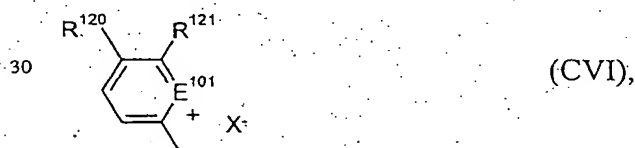


(CIV),

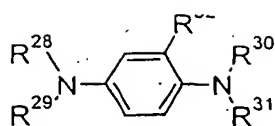
worin

R² bis R⁵, R⁸, R⁹, R¹⁶ bis R¹⁹ unabhängig voneinander C₁- bis C₁₈-Alkyl, C₂- bis C₁₂-Alkenyl, C₄- bis C₇-Cycloalkyl, C₇- bis C₁₅-Aralkyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl bedeuten oder
 R⁴, R⁵ bzw. R⁸, R⁹ gemeinsam eine -(CH₂)₂- oder -(CH₂)₃-Brücke bilden können,

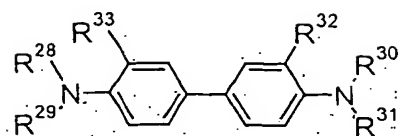
- R^6 , R^7 und R^{22} bis R^{25} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Halogen, Cyan, Nitro oder C_1 - bis C_4 -Alkoxycarbonyl bedeuten oder
 R^{22} , R^{23} und/oder R^{24} , R^{25} eine $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ Brücke bilden können,
 R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} unabhängig voneinander Wasserstoff oder paarweise eine $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$ oder $-\text{CH}=\text{CH}-$ Brücke bedeuten,
 R^{20} und R^{21} unabhängig voneinander O, N-CN, $\text{C}(\text{CN})_2$ oder N- C_6 - bis C_{10} -Aryl bedeuten,
 R^{26} und R^{27} Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Halogen, Cyan, Nitro, C_1 - bis C_4 -Alkoxycarbonyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl bedeuten,
 R^{69} bis R^{74} , R^{80} und R^{81} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - bis C_6 -Alkyl bedeuten oder
 R^{69} , R^{74} , R^{80} und/oder R^{74} , R^{81} gemeinsam eine $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ Brücke bilden,
 E^1 und E^2 unabhängig voneinander O, S, NR^1 oder $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ bedeuten oder
 E^1 und E^2 gemeinsam eine $-\text{N}(\text{CH}_2)_2-\text{N}-$ Brücke bilden,
 R^1 C_1 - bis C_{18} -Alkyl, C_2 - bis C_{12} -Alkenyl, C_4 - bis C_7 -Cycloalkyl, C_7 - bis C_{15} -Aralkyl, C_6 - bis C_{10} -Aryl bedeutet,
 Z^1 eine direkte Bindung, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$, $-\text{C}(\text{CN})=\text{CH}-$, $-\text{CCl}=\text{CCl}-$, $-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-$, $-\text{CCl}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$,
 $\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ oder $-\text{CCl}=\text{N}-\text{N}=\text{CCl}-$ bedeutet,
 Z^2 $-(\text{CH}_2)_r$ - oder $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ bedeutet,
 r eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet,
 R^{94} und R^{95} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Cyano bedeuten,
 R^{101} bis R^{105} unabhängig voneinander C_6 - bis C_{10} -Aryl oder einen ggf. benzanellierten aromatischen oder quasiaromatischen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Ring bedeuten,
 R^{107} , R^{109} , R^{113} und R^{114} unabhängig voneinander einen Rest der Formeln (CV) bis (CVII)



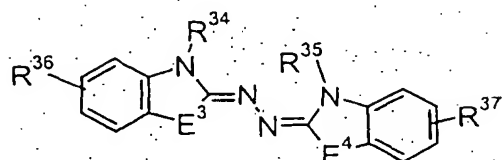
- bedeuten,
 R^{108} , R^{115} und R^{116} unabhängig voneinander C_6 - bis C_{10} -Aryl oder einen Rest der Formel (CV) bedeuten,
 R^{110} bis R^{112} , R^{117} und R^{118} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Halogen oder Cyano bedeuten,
 E^{101} und E^{102} unabhängig voneinander O, S oder N- R^{119} bedeuten,
 R^{119} und R^{122} unabhängig voneinander C_1 - bis C_{18} -Alkyl, C_2 - bis C_8 -Alkenyl, C_4 - bis C_7 -Cycloalkyl, C_7 - bis C_{15} -Aralkyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl bedeuten,
 R^{106} , R^{120} , R^{121} , R^{123} und R^{124} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro oder C_1 - bis C_4 -Alkoxycarbonyl bedeuten oder
 R^{120} , R^{121} bzw. R^{123} , R^{124} gemeinsam eine $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ Brücke bilden,
 A^1 , A^2 und A^3 unabhängig voneinander O oder $\text{C}(\text{CN})_2$ bedeuten,
 R^{96} Wasserstoff, Phenyl oder tert.-Butyl bedeutet und
 X^- ein unter den Bedingungen redox-inertes Anion bedeutet.
[0040] Geeignete oxidierbare Substanzen RED_1 sind beispielsweise



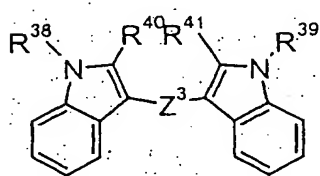
(XX),



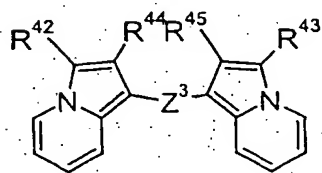
(XXI),



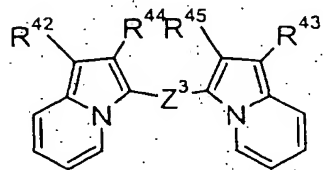
(XXII),



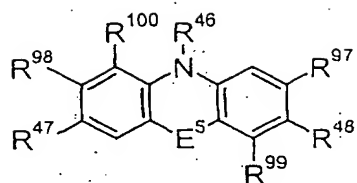
(XXIII),



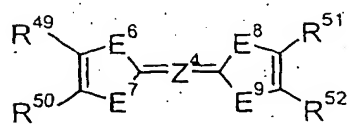
(XXIV),



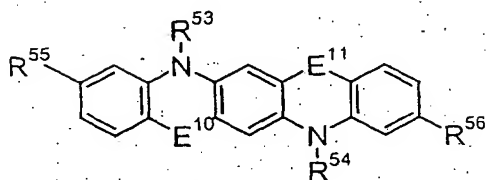
(XXV),



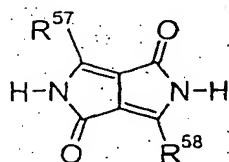
(XXVI),



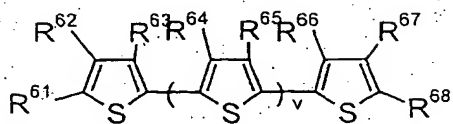
(XXVII),



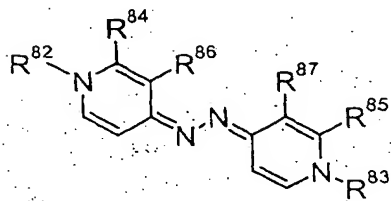
(XXVIII),



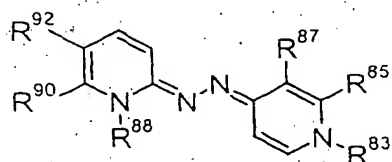
(XXIX),



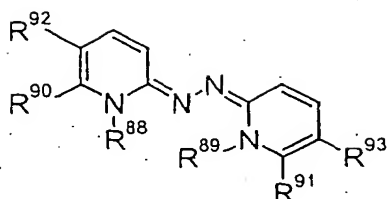
(XXX),



(XXXI),



(XXXII),



(XXXIII),

worin

R^{28} bis R^{31} , R^{34} , R^{35} , R^{38} , R^{39} , R^{46} , R^{53} und R^{54} unabhängig voneinander C_1 - bis C_{18} -Alkyl, C_2 - bis C_{12} -Alkenyl, C_4 - bis C_7 -Cycloalkyl, C_7 - bis C_{15} -Aralkyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl bedeuten, R^{32} , R^{33} , R^{36} , R^{37} , R^{40} , R^{41} , R^{42} bis R^{45} , R^{47} , R^{48} , R^{49} bis R^{52} , R^{55} bis R^{58} und R^{97} bis R^{100} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Halogen, Cyan, Nitro, C_1 - bis C_4 -Alkoxycarbonyl, C_6 - bis C_{10} -Aryl bedeuten

und

R^{57} und R^{58} zusätzlich einen aromatischen oder quasiaromatischen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Ring, der gegebenenfalls benzanneliert ist, bedeuten und R^{48} zusätzlich $NR^{75}R^{76}$ bedeutet oder

R^{49} , R^{50} und/oder R^{51} ; R^{52} eine $-(CH_2)_3$ -, $-(CH_2)_4$ -, $-(CH_2)_5$ - oder $-CH=CH-CH=CH$ -Brücke bilden,

Z^3 eine direkte Bindung, eine $-CH=CH$ - oder $-N=N$ -Brücke bedeutet,

$=Z^4$ eine direkte Doppelbindung, eine $=CH-CH=$ oder $=N-N=$ -Brücke bedeutet;

E^3 bis E^5 , E^{10} und E^{11} unabhängig voneinander O, S, NR^{59} oder $C(CH_3)_2$ bedeuten und

E^5 zusätzlich $C=O$ oder SO_2 bedeutet,

E^3 und E^4 unabhängig voneinander zusätzlich $-CH=CH-$ bedeuten können,

E^6 bis E^9 unabhängig voneinander S, Se oder NR^{59} bedeuten,

R^{59} , R^{75} und R^{76} unabhängig voneinander C_1 - bis C_{12} -Alkyl, C_2 - bis C_8 -Alkenyl, C_4 - bis C_7 -Cycloalkyl, C_7 - bis C_{15} -Aralkyl, C_6 - bis C_{10} -Aryl bedeuten,

und

R^{75} zusätzlich Wasserstoff bedeutet oder R^{75} und R^{76} in der Bedeutung von $NR^{75}R^{76}$ gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bedeuten, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält,

R^{61} bis R^{68} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_6 -Alkyl, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Cyan, C_1 - bis C_4 -Alkoxycarbonyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl bedeuten und

R^{61} , R^{62} und R^{67} ; R^{68} unabhängig voneinander zusätzlich eine $-(CH_2)_3$ -, $-(CH_2)_4$ - oder $-CH=CH-CH=CH$ -Brücke bilden oder

R^{62} , R^{63} , R^{64} , R^{65} und R^{66} ; R^{67} eine $-O-CH_2CH_2-O$ - oder $-O-CH_2CH_2CH_2-O$ -Brücke bilden,

v eine ganze Zahl zwischen 0 und 100 bedeutet,

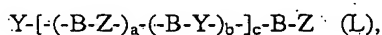
R^{82} , R^{83} , R^{88} und R^{89} unabhängig voneinander C_1 - bis C_{18} -Alkyl, C_2 - bis C_{12} -Alkenyl, C_4 - bis C_7 -Cycloalkyl, C_7 - bis C_{15} -Aralkyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl bedeuten,

R^{84} bis R^{87} und R^{90} bis R^{93} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - bis C_6 -Alkyl bedeuten oder

R^{84} , R^{86} , R^{85} , R^{87} , R^{90} , R^{92} und/oder R^{91} ; R^{93} gemeinsam eine $-CH=CH-CH=CH$ -Brücke bilden.

[0041] Ebenfalls geeignet als RED_1 sind Anionen wie z. B. I^- , I_3^- , Br^- , SCN^- .

[0042] Über eine Brücke B verknüpfte, gegebenenfalls oligo- oder polymere Redoxsysteme sind beispielsweise solche der Formel



worin

Y und Z unabhängig voneinander für einen Rest OX_2 oder RED_1 stehen, wobei aber entweder mindestens ein Y für OX_2 und mindestens ein Z für RED_1 steht oder Y und Z für OX_2 stehen,

wobei

OX_2 für den Rest eines reversibel elektrochemisch reduzierbaren Redoxsystems steht, und

RED_1 für den Rest eines reversibel elektrochemisch oxidierbaren Redoxsystems steht,

B für ein Brückenglied steht,

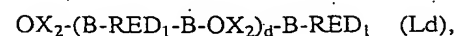
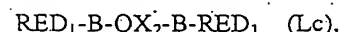
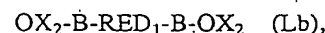
c für eine ganze Zahl von 0 bis 1000 steht, und

a und b unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 100 stehen.

[0043] Vorzugsweise ist $(a+b) \cdot c \leq 10.000$.

[0044] Hierbei ist unter reversibel elektrochemisch reduzierbar oder oxidierbar gemeint, dass die Elektronenübertragung ohne oder auch mit Änderung des σ -Gerüsts erfolgen kann ganz im Sinne der oben genannten Definition der erfindungsgemäßen OX_2 und RED_1 .

[0045] Insbesondere sind mit den elektrochromen Verbindungen der Formel (L) solche der Formeln



$\text{OX}_2\text{-(B-OX}_2\text{)}_e\text{-B-OX}_2$ (Le) oder

$\text{RED}_1\text{-(B-RED}_1\text{)}_f\text{-B-RED}_1$ (Lf)

gemeint,
worin

OX_2 , RED_1 und B die oben angegebene Bedeutung haben,

d für eine ganze Zahl von 1 bis 5 steht und

e und f unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 5 stehen.

[0046] Mit OX_2 und RED_1 in den Formeln (L) und (La) bis (Lf) sind insbesondere Reste der oben beschriebenen Redoxsysteme der Formeln (I) bis (X), (CI) bis CIV) und (XX) bis (XXXIII) gemeint, wobei die Bindung zum Brückenglied B über einen der Reste R^2 bis R^{19} , R^{22} bis R^{27} bis R^{28} bis R^{58} , R^{61} , R^{62} , R^{67} , R^{68} , R^{83} , R^{88} , R^{122} oder im Falle, dass einer der Reste E^1 oder E^2 für NR^1 oder einer der Reste E^3 bis E^{11} für NR^{59} oder einer der Reste E^{101} bis E^{102} für NR^{119}

steht, über R^1 , R^{59} bzw. R^{119} erfolgt und die genannten Reste dann für eine direkte Bindung stehen, und B für eine Brücke der Formeln $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$ oder $\text{-[Y}^1_s\text{(CH}_2\text{)}_m\text{-Y}^2\text{]}_o\text{-(CH}_2\text{)}_p\text{-Y}^3\text{-}$ steht, die durch $\text{C}_1\text{- bis C}_4\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{- bis C}_4\text{-Alkoxy}$, Halogen oder Phenyl substituiert sein kann, Y^1 bis Y^3 unabhängig voneinander für O, S, NR^{60} , COO, CONH, NHCONH, Cyclopentandiyl, Cyclohexandiyl, Phenylen oder Naphthylen stehen,

R^{60} $\text{C}_1\text{- bis C}_6\text{-Alkyl}$, $\text{C}_2\text{- bis C}_6\text{-Alkenyl}$, $\text{C}_4\text{- bis C}_7\text{-Cycloalkyl}$, $\text{C}_7\text{- bis C}_{15}\text{-Aralkyl}$ oder $\text{C}_6\text{- bis C}_{10}\text{-Aryl}$ bedeutet, n eine ganze Zahl von 1 bis 12 bedeutet,

m und p unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 8 bedeuten,

o eine ganze Zahl von 0 bis 6 bedeutet und

q und s unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten.

[0047] In ganz besonderem Maße sind mit OX_2 und RED_1 in den Formeln (L) und (La) bis (Lf) Reste der oben beschriebenen Redoxsysteme der Formeln (I), (V), (XX), (XXII), (XXIII), (XXV), (XXVI) und (XXXIII) gemeint.

[0048] In einem anderen Typ oligo- oder polymerer Systeme können die Gruppierungen OX_2 und/oder RED_1 auch beispielsweise als Seitenketten an einer Hauptgruppe, beispielsweise einem Poly(meth)acrylat, Silikon, Polycarbonat, Polyurethan, Polyharnstoff, Polyester, Polyamid, Cellulose oder anderen oligo- oder polymeren Systemen angebunden sein.

[0049] Beispiele für Metallsalze oder Metallkomplexe, die als OX_2 oder RED_1 eingesetzt werden können, sind $\text{Fe}^{3+/2+}$, $\text{Ni}^{3+/2+}$, $\text{Co}^{3+/2+}$, $\text{Cu}^{2+/+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3^{0/4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, $[\text{Fe}(\text{Cyclopentadienyl})_2]^{0/+}$, $\text{Lu}(\text{Pc})^{2+}$ bis 2^- (Pc = Phthalocyanin), $[\text{Fe}(\text{Fe}(\text{CN})_6)]^{0/1-}$.

[0050] Als Gegenionen für Metallionen und kationische Komplexe kommen alle redox-inerten Anionen X^- , wie sie später noch genauer beschrieben werden, in Frage, als Gegenionen der anionischen Komplexe alle redox-inerten Kationen M^{++} in Frage, beispielsweise Alkalimetalle oder quaternierte Ammoniumsalze wie Na^+ , K^+ , $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ und andere.

[0051] Mit OX_2' und RED_1' in den Formeln (CCII) bis (CCIV) sind insbesondere Reste der oben beschriebenen Redoxsysteme der Formeln (I) bis (X), (CI) bis CIV) und (XX) bis (XXXIII) gemeint, wobei die Bindung zu den Brückengliedern B, B' und B'' über einen der Reste R^2 bis R^{19} , R^{22} bis R^{27} , R^{28} bis R^{50} , R^{61} , R^{62} , R^{67} , R^{68} , R^{83} , R^{88} , R^{122} oder im Falle, dass einer der Reste E^1 oder E^2 für NR^1 oder einer der Reste E^3 bis E^{11} für NR^{59} oder einer der Reste E^{101} bis E^{102} für NR^{119} steht, über R^1 , R^{59} bzw. R^{119} erfolgt und die genannten Reste dann für eine direkte Bindung stehen. -B'-R^{203} , -B''-R^{204} und -B'-R^{205} haben dann die oben aufgeführte Bedeutung der Reste R^2 bis R^{19} , R^{22} bis R^{27} , R^{28} bis R^{58} , R^{61} , R^{62} , R^{67} , R^{68} , R^{83} , R^{88} , R^{122} oder im Falle, dass einer der Reste E^1 oder E^2 für NR^1 oder einer der Reste E^3 bis E^{11} für NR^{59} oder einer der Reste E^{101} bis E^{102} für NR^{119} steht, die Bedeutung von R^1 , R^{59} bzw. R^{119} .

[0052] In ganz besonderem Maße sind mit OX_2' und RED_1' in den Formeln (CCII) bis (CCIV) Reste der oben beschriebenen Redoxsysteme der Formeln (I), (II), (V), (XX), (XXII), (XXIII), (XXV), (XXVI) und (XXXIII) gemeint.

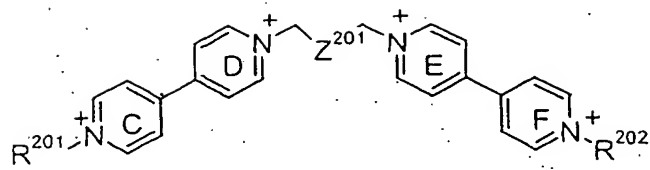
[0053] Besonders bevorzugt sind solche erfindungsgemäßen elektrochromen Vorrichtungen die

a) eine elektrochrome Substanz OX_2 der Formeln (CC) oder (CCI) enthält und zusätzlich eine elektrochrome Substanz OX_2 der Formel (I) und eine elektrochrome Substanz RED_1 der Formel (XXVI) enthält oder eine elektrochrome Substanz $\text{OX}_2\text{-B-RED}_1$, die als OX_2 einen Rest der Formel (I) und als RED, einen Rest der Formel (XXVI) enthält, und gegebenenfalls eine elektrochrome Substanz RED_1 der Formel (XXVI) enthält oder

b) eine elektrochrome Substanz der Formel (CCIII) enthält und zusätzlich eine elektrochrome Substanz OX_2 der Formel (I) und gegebenenfalls eine elektrochrome Substanz RED_1 der Formel (XXVI) enthält oder eine elektrochrome Substanz $\text{OX}_2\text{-B-RED}_1$, die als OX_2 einen Rest der Formel (I) und als RED, einen Rest der Formel (XXVI) enthält, und gegebenenfalls eine elektrochrome Substanz RED_1 der Formel (XXVI) enthält.

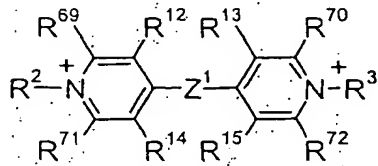
[0054] Ganz besonders bevorzugte Kombinationen von Redoxsystemen sind beispielsweise die folgenden:

[0055] a1)



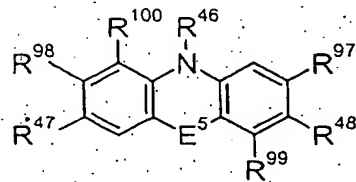
(CC) +

4 X⁻



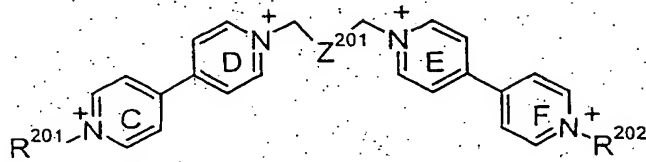
(I) +

2 X⁻



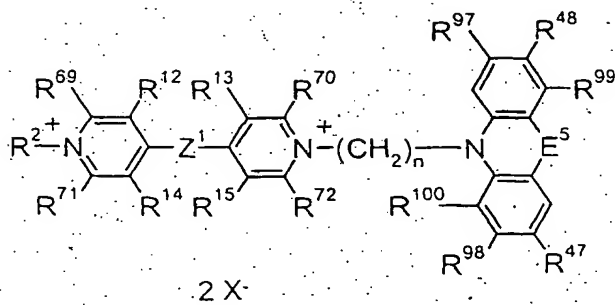
(XXVI),

[0056] a2)



(CC) +

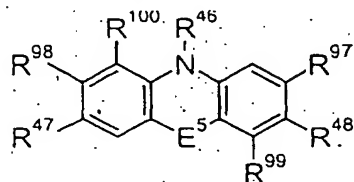
4 X⁻



(La) +

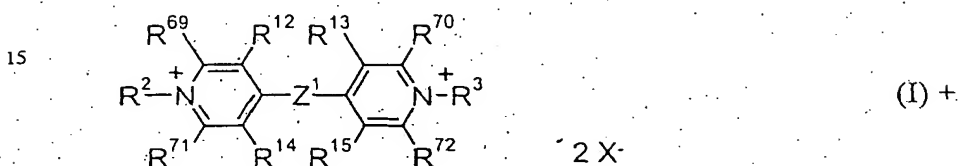
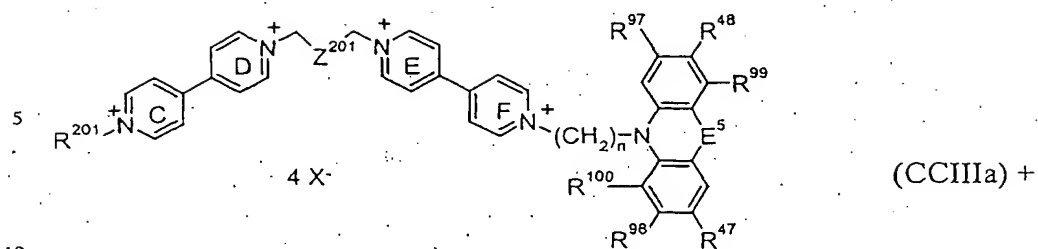
2 X⁻

gegebenenfalls

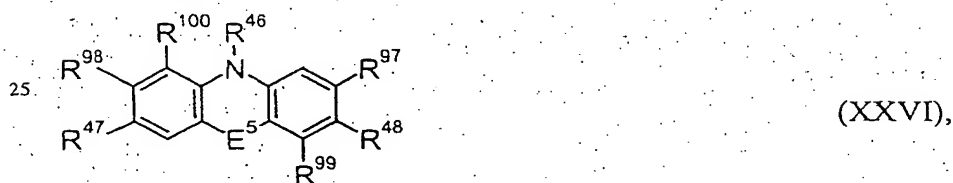


(XXVI),

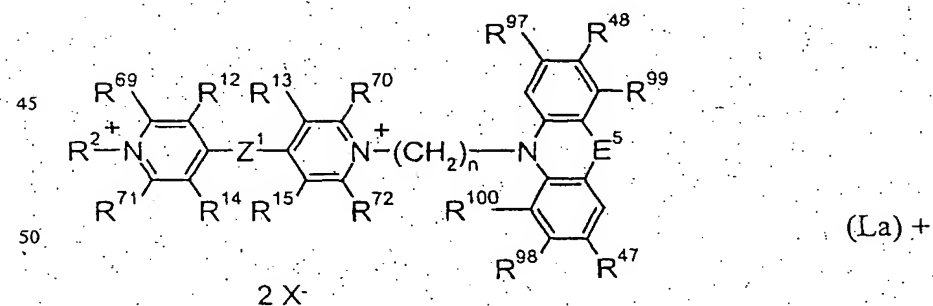
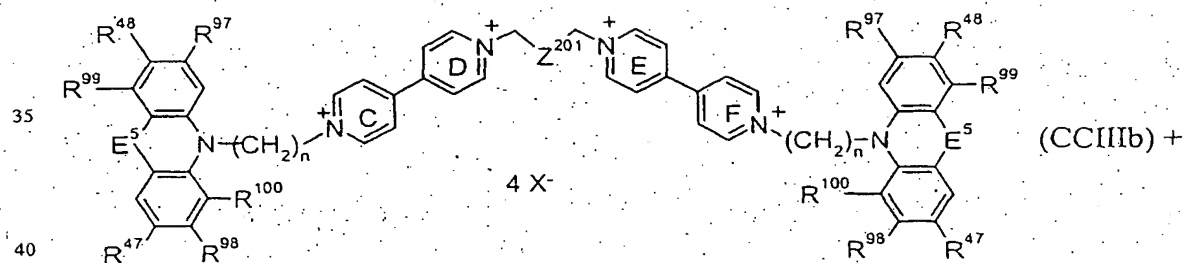
[0057] b1)



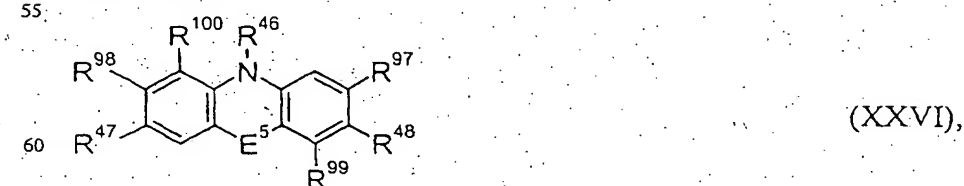
gegebenenfalls



[0058] b2)



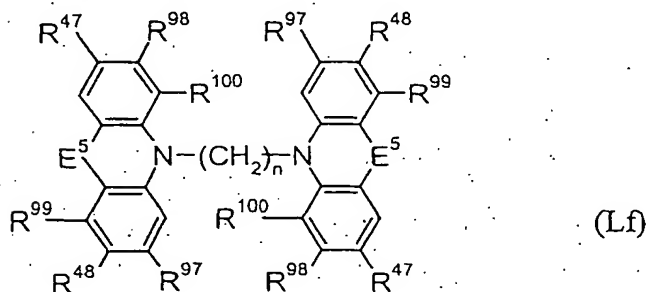
gegebenenfalls



worin

- 65
- Z^1 für eine direkte Bindung steht,
 R^{12} bis R^{15} , R^{47} , R^{48} , R^{69} bis R^{72} und R^{97} bis R^{100} für Wasserstoff stehen,
 E^5 für NR^{59} steht,
 die Ringe C bis F nicht verbrückt sind und
 die anderen Reste die oben angegebenen allgemeinen, bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen besitzen.

[0059] Statt der elektrochromen Verbindungen der Formel (XXVI) können in diesen ganz besonders bevorzugten Kombinationen auch analoge Verbindungen der Formel (Lf)



eingesetzt werden,

worin

R^{47} , R^{48} , R^{69} bis R^{72} und R^{97} bis R^{100} für Wasserstoff stehen,

E^5 für NR^{59} steht und

R^{59} und n die oben angegebenen allgemeinen, bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen besitzen.

[0060] Die Mischungsverhältnisse sind in weiten Grenzen variabel. Sie erlauben die Optimierung eines gewünschten Farbtons, insbesondere des Schwärzegrades und/oder die Optimierung der gewünschten Dynamik der Vorrichtung. Die Mischungsverhältnisse können beispielsweise für die folgende Kombination betragen: Formel (CC) 1–25% + Formel (I) 40–90% + Formel (XXVI) 10–90%.

[0061] In den oben genannten Substituentenbedeutungen sind Alkylreste, auch abgewandelte, beispielsweise Alkoxy- oder Aralkylreste, vorzugsweise solche mit 1 bis 12 C-Atomen, insbesondere mit 1 bis 8 C-Atomen, sofern nichts anderes angegeben ist. Sie können geradkettig oder verzweigt sein und gegebenenfalls weitere Substituenten tragen wie C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Fluor, Chlor, Hydroxy, Cyano, C_1 - bis C_4 -Alkoxycarbonyl oder COOH.

[0062] Unter Cycloalkylresten werden vorzugsweise solche mit 3 bis 7 C-Atomen, insbesondere mit 5 oder 6 C-Atomen verstanden.

[0063] Alkenylreste sind vorzugsweise solche mit 2 bis 8 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen.

[0064] Arylreste, auch solche in Aralkylresten, sind Phenyl oder Naphthylreste, insbesondere Phenylreste. Sie können durch 1 bis 3 der folgenden Reste substituiert sein: C_1 - bis C_6 -Alkyl, C_1 - bis C_6 -Alkoxy, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Hydroxy, C_1 - bis C_6 -Alkoxycarbonyl oder Nitro. Zwei benachbarte Reste können auch einen Ring bilden.

[0065] Unter gegebenenfalls benzanellierten aromatischen oder quasiaromatischen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Ringen werden insbesondere Imidazol, Benzimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Thiazol, Benzthiazol, Indol, Pyrazol, Triazol, Thiophen, Isothiazol, Benzisothiazol, 1,3,4- oder 1,2,4-Thiadiazol, Pyridin, Chinolin, Pyrimidin und Pyrazin verstanden. Sie können durch 1 bis 3 der folgenden Reste substituiert sein: C_1 - bis C_6 -Alkyl, C_1 - bis C_6 -Alkoxy, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Hydroxy, Mono- oder Di- C_1 - bis C_6 -alkylamino, C_1 - bis C_6 -Alkoxycarbonyl, C_1 - bis C_6 -Alkylsulfonyl, C_1 - bis C_6 -Alkanoylamino, Phenyl oder Naphthyl. Zwei benachbarte Reste können auch einen Ring bilden.

[0066] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind elektrochrome Substanzen der Formeln (CC) bis (CCIV), worin die Reste die oben angegebenen allgemeinen, bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen besitzen, wobei aber in Formel (CC)

R^{201} und R^{202} nicht gleichzeitig Methyl, Ethyl oder Benzyl bedeuten dürfen, wenn Z^{201} CH_2 bedeutet und

R^{201} und R^{202} nicht gleichzeitig Benzyl bedeuten dürfen, wenn Z^{201} o-Phenylen bedeutet und

wobei aber in Formel (CCI) nicht gleichzeitig

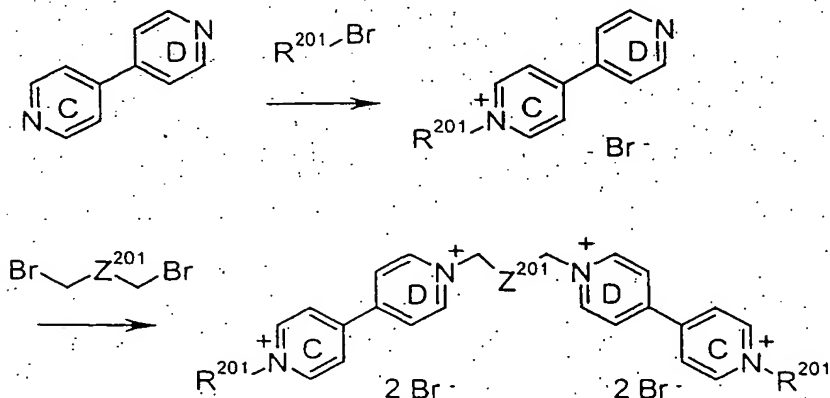
Z^{201} o-Phenylen steht,

R^{201} und R^{202} gemeinsam eine direkte Bindung bedeuten,

k für 1 steht und

B für o-Phenylen oder $-(CH_2)_3-$ steht.

[0067] Verbindungen der Formel (CC) lassen sich vorteilhaft nach folgendem Schema herstellen:



[0068] Verbindungen der Formel (CCI) bis (CCIV) lassen sich analog, insbesondere analog zu Verbindungen der For-

mel (L) herstellen.

[0069] Die elektrochromen Substanzen der Formeln (I) bis (XII), (XX) bis (XXXIII) und (CI) bis (CIV) sind entweder bekannt (Topics in Current Chemistry, Vol. 92, S. 1-44, (1980), Angew. Chem. 90, 927 (1978) oder lassen sich analog herstellen. Die Verbindungen der Formel (L) sind ebenfalls bekannt (WO 97/30134).

[0070] Synthetisch bedingte Ionen wie Bromid werden im Anschluß gegen redox-inerte Ionen ausgetauscht.

[0071] Die erfindungsgemäßen elektrochromen Substanzen der Formeln (CC) zeigen im Cyclischen Voltammogramm zwei reversible Reduktionsstufen. Der Abstand der beiden Reduktionspotentiale $\Delta E = E_2 - E_1$ ist gegenüber nicht verbrückten Viologen oder nicht erfindungsgemäß verbrückten Viologen mit ansonsten gleichem oder ähnlichem Substitutionsmuster signifikant, d. h. um mindestens 80 mV erhöht.

[0072] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein elektrochromes Medium, das mindestens eine elektrochrome Substanz einer der Formeln (CC) bis (CCIV) enthält, worin die Reste die oben angegebenen allgemeinen, bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen besitzen.

[0073] Das elektrochrome Medium kann gegebenenfalls mindestens ein Lösungsmittel enthalten, in dem die elektrochromen Substanzen, gegebenenfalls ein Leitsalz und gegebenenfalls weitere Zusätze gelöst sind. Das Lösungsmittel kann auch gelförmig verdickt sein, beispielsweise durch Polyelektrolyte, poröse Feststoffe oder Nanopartikel mit großer aktiver Oberfläche. Das elektrochrome Medium enthält insbesondere dann kein Lösungsmittel, wenn die enthaltenen elektrochromen Substanzen oligo- oder polymer sind.

[0074] Geeignete Lösungsmittel sind alle unter den gewählten Spannungen redox-inerten Lösungsmittel, die keine Elektrophile oder Nukleophile abgespalten können oder selber als ausreichend starke Elektrophile oder Nukleophile reagieren und so mit den farbigen Radikationen reagieren könnten. Beispiele sind Propylencarbonat, γ -Butyrolacton, Acetonitril, Propionitril, Benzonitril, Glutaronitril, Methylglutarnitril, 3,3'-Oxydipropionitril, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Sulfolan, 3-Methylsulfolan oder Mischungen davon. Bevorzugt sind Propylencarbonat, Benzonitril und Mischungen untereinander oder mit Glutaronitril oder 3-Methylsulfolan. Insbesondere bevorzugt ist Propylencarbonat. Ebenfalls insbesondere bevorzugt ist Benzonitril.

[0075] Das elektrochrome Medium kann mindestens ein inertes Leitsalz enthalten. Insbesondere wenn wenigstens eine der Substanzen des Redoxpaares RED_1/OX_2 ionischer Natur ist, kann auf den Zusatz eines Leitsalzes verzichtet werden.

[0076] Als inertes Leitsalz sind Lithium-, Natrium- und Tetraalkylammoniumsalze geeignet, insbesondere letztere. Die Alkylgruppen können zwischen 1 und 18 C-Atome aufweisen und gleich oder verschieden sein. Bevorzugt ist Tetraethylammonium. Als Anionen zu diesen Salzen, aber auch als Anionen X^- in den Formeln (I) bis (VI), (CI), (CII) und (CV) bis (CVII) und in den Metallsalzen kommen alle redox-inerten, farblosen Anionen in Frage.

[0077] Beispiele sind Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat, Cyano-triphenylborat, Tetramethoxyborat, Tetrapropoxyborat, Tetraphenoxyborat, Perchlorat, Chlorid, Nitrat, Sulfat, Phosphat, Methansulfonat, Ethansulfonat, Tetradekansulfonat, Pentadekansulfonat, Trifluormethansulfonat, Perfluorbutansulfonat, Perfluoroctansulfonat, Benzolsulfonat, Chlorbenzolsulfonat, Toluolsulfonat, Butylbenzolsulfonat, tert. Butylbenzolsulfonat, Dodecylbenzolsulfonat, Trifluormethylbenzolsulfonat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroarsenat, Hexafluorsilicat, 7,8- oder 7,9-Dicarbonido- undecaborat(-1) oder (-2), die gegebenenfalls an den B- und/oder C-Atomen durch eine oder zwei Methyl-, Ethyl-, Butyl- oder Phenyl-Gruppen substituiert sind, Dodecahydro-dicarbododecaborat(-2) oder B-Methyl-C-phenyl-dodecahydro-dicarbododecaborat(-1).

[0078] Ebenfalls geeignet, auch als Anionen X^- in den Formeln (CC) bis (CCIV), (I) bis (VI), (CI), (CII) und (CV) bis (CVII) und in den Metallsalzen, sind die oben erwähnten Anionen, die auch die Rolle eines RED_1 übernehmen können, beispielsweise I^- , I_3^- .

[0079] Die Leitsalze werden vorzugsweise im Bereich 0 bis 1 mol/l eingesetzt.

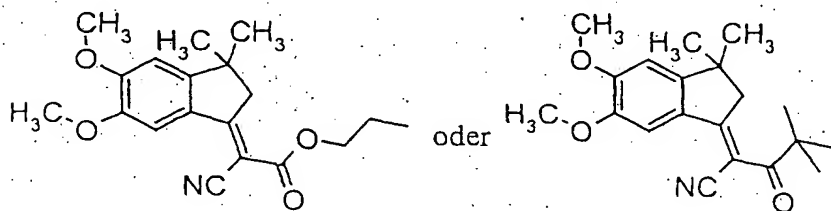
[0080] Als weitere Zusätze können Verdicker eingesetzt werden, um die Viskosität der elektroaktiven Lösung zu steuern. Das kann Bedeutung haben zur Vermeidung von Segregation, d. h. der Bildung von streifiger oder fleckiger Farbbildung bei längerem Betrieb der elektrochromen Vorrichtung im eingeschalteten Zustand, und zur Steuerung der Ausbleichgeschwindigkeit nach Abschalten des Stroms.

[0081] Als Verdicker eignen sich alle für diesen Zweck üblichen Verbindungen wie z. B. Polyacrylat, Polymethacrylat (Luctite L[®]), Polycarbonat oder Polyurethan.

[0082] Als weitere Zusätze für das elektrochrome Medium kommen zum fallweise erwünschten Schutz vor UV-Licht (< 350 nm) UV-Absorber in Frage. Beispiele sind UVINUL[®] 3000 (2,4-Dihydroxybenzophenon, BASF), SANDUVOR[®] 3035 (2-Hydroxy-4-n-octyloxybenzophenon, Clariant), Tinuvin[®] 571 (2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-6-dodecyl-4-methylphenol, Ciba), Cyasorb 24TM (2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon, American Cyanamid Company), UVINUL[®] 3035 (Ethyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat, BASF), UVINUL[®] 3039 (2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat, BASF), UVINUL[®] 3088 (2-Ethylhexyl-p-methoxycinnamat, BASF), CHIMASSORB[®] 90 (2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, Ciba), SANDUVOR[®] PR-25 (4-Methoxybenzylidenmalonsäuredimethylester, Clariant).

[0083] Bevorzugt sind die fünf Letztgenannten. Ebenfalls bevorzugt sind Mischungen von UV-Absorbem, beispielsweise der vier Letztgenannten. Besonders bevorzugt sind die Mischungen aus UVINUL[®] 3039 und CHIMASSORB[®] 90 oder SANDUVOR[®] PR-25 und CHIMASSORB[®] 90.

[0084] Weitere Zusätze können Gelbfilter sein wie z. B.



- [0085] Sie absorbieren zwischen 350 und 400 nm.
- [0086] Die UV-Absorber und Gelbfilter werden im Bereich 0.01 bis 2 mol/l, vorzugsweise 0,04 bis 1 mol/l eingesetzt.
- [0087] Das elektrochrome Medium enthält die elektrochromen Substanzen OX_2 und RED_1 jeweils in einer Konzentration von mindestens 10^{-4} mol/l, vorzugsweise 0,001 bis 0,5 mol/l. Die Gesamtkonzentration aller enthaltenen elektrochromen Substanzen liegt vorzugsweise unter 1 mol/l.
- [0088] Zum Betrieb der erfindungsgemäßen elektrochromen Vorrichtung wird ein konstanter, gepulster oder in seiner Amplitude sich verändernder, beispielsweise sich sinusförmig verändernder, Gleichstrom benutzt. Die Spannung hängt ab von der gewünschten Farbtiefe, insbesondere aber von den Reduktions- bzw. Oxidationspotentialen der verwendeten OX_2 und RED_1 . Solche Potentiale können beispielsweise aus Topics in Current Chemistry, Volume 92, S. 1-44, (1980) oder Angew. Chem. 90, 927 (1978) oder der dort zitierten Literatur entnommen werden. Die Differenz ihrer Potentiale ist ein Richtwert für die erforderliche Spannung, jedoch kann die elektrochrome Vorrichtung bereits bei niedrigerer oder auch mit höherer Spannung betrieben werden. In vielen Fällen, z. B. bei Verwendung von OX_2 = Formel (CC) und RED_1 = Formel (XXVI) liegt diese zum Betrieb nötige Potentialdifferenz ≤ 1 V. Solche elektrochromen Vorrichtungen können deshalb in einfacher Weise mit dem Strom aus photovoltaischen Siliziumzellen versorgt werden.
- [0089] Wird die Spannung abgeschaltet, geht die erfindungsgemäße elektrochrome Vorrichtung wieder in ihren ursprünglichen Zustand zurück. Diese Löschung kann erheblich beschleunigt werden, wenn die kontaktierten Segmente bzw. Platten kurzgeschlossen werden. Auch durch mehrmaliges Umpolen der Spannung, gegebenenfalls auch bei gleichzeitiger Erniedrigung der Spannung, kann die Anzeige sehr rasch gelöscht werden.
- [0090] Durch Variation der Schichtdicke der elektrochromen Vorrichtung, der Viskosität der elektrochromen Lösung und/oder der Diffusions- oder Driftfähigkeit der elektrochromen Substanzen lassen sich die Einschalt- und Ausschaltzeiten der Anzeigevorrichtung in weiten Grenzen beeinflussen. So zeigen beispielsweise dünne Schichten kürzere Schaltzeiten als dicke. Es lassen sich also schnell und langsam schaltbare Vorrichtungen bauen und so den jeweiligen Einsatzzwecken optimal anpassen.
- [0091] Bei langsamen Vorrichtungen, insbesondere Anzeigevorrichtungen, kann zur Aufrechterhaltung der angezeigten Information im eingeschalteten Zustand ein Stromspar- oder Refresh-Mode benutzt werden. Nach Aufbau der anzuzeigenden Information beispielsweise durch konstante oder sich mit hoher Frequenz verändernder oder gepulster Gleichspannung ausreichender Höhe wird auf gepulste oder sich verändernde Gleichspannung niedriger Frequenz umgeschaltet, wobei während der Phasen, in denen die Spannung Null beträgt, die Kontaktierung der Segmente nicht kurzgeschlossen wird. Diese niedrige Frequenz kann beispielsweise im Bereich von 1 Hz oder niedriger liegen, wobei die Dauer der Einschalt- und Ausschaltphasen nicht gleichlang zu sein brauchen, sondern beispielsweise die Ausschaltphasen deutlich länger sein können. Da sich während der Strompausen im nicht kurzgeschlossenen Zustand die Farbtiefe der angezeigten Information nur langsam abbaut, genügen relativ kurz Stromimpulse, um diese Verluste in der anschließenden Refresh-Phase wieder auszugleichen. Man erhält so ein flackerfreies Bild mit nahezu konstanter Farbtiefe, für dessen Aufrechterhaltung aber nur ein Bruchteil des Stromes benötigt wird, der bei permanentem Stromfluß anfallen würde.
- [0092] Spezielle Ausführungsformen der obengenannten Typen 1 und 2 können beispielsweise die folgenden sein, die ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind, wenn sie die erfindungsgemäßen elektrochromen Substanzen enthalten.
- [0093] Die Verwendung der erfindungsgemäßen elektrochromen Verbindungen der Formel (CC) zusammen mit mindestens einem geeigneten RED_1 , z. B. der Formel (XXVI) in einer elektrochromen Vorrichtung zeigt eine deutlich erhöhte Lichtecktheit der Zelle im eingeschalteten Zustand als eine elektrochrome Vorrichtung, bei der ein analoges nicht verbrücktes Viologen der Formel (I) zusammen mit einem RED_1 , z. B. der Formel (XXVI) verwendet wird.

Typ 1: (unverspiegelt)

- aus dem Bereich Lichtschutz/Lichtfilter: Fensterscheiben für Gebäude, Straßenfahrzeuge, Flugzeuge, Eisenbahnen, Schiffe, Dachverglasungen, Autosonnendächer, Verglasung von Gewächshäusern und Wintergärten, Lichtfilter beliebiger Art;
- aus dem Bereich Sicherheit/Geheimhaltung: Trennscheiben für Raumteiler in Büros, Straßenfahrzeugen, Flugzeugen, Eisenbahnen, Sichtschutzscheiben an Bankschaltern, Türverglasungen, Scheiben für Motorrad- oder Pilotenhelme;
- aus dem Bereich Design: Verglasung von Backöfen, Mikrowellengeräten, anderen Haushaltsgeräten, Möbeln.
- [0094] Aus dem Bereich Anzeigen: analoge Spannungsanzeigen, als Batterietester, Tankanzeigen, Temperaturanzeigen.

Typ 1: (verspiegelt)

- [0095] Spiegel jeglicher Art für Straßenfahrzeuge, Eisenbahnen, insbesondere plane, spärliche, asphärische Spiegel und Kombinationen daraus wie spärlich/asphärisch, Spiegelverglasung in Möbeln.

Typ 2

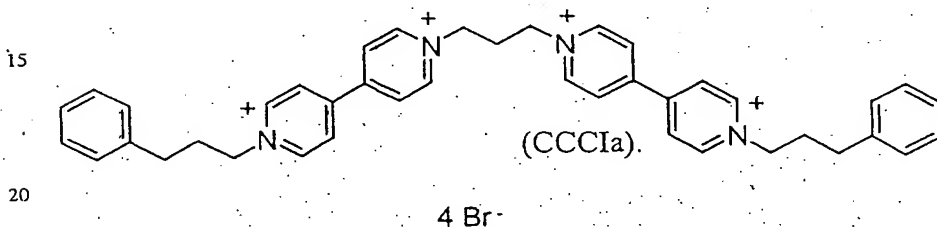
- [0096] Anzeigevorrichtungen jeglicher Art, Segment- oder Matrixanzeigen für Uhren, Computer, Elektrogeräte, Elektronikgeräte wie Radios, Verstärker, Fernseher, CD-Player, Zielanzeige in Bussen und Zügen, Abfahrts- oder Abfluganzeigen in Bahnhöfen und Flughäfen, Flachbildschirme, alle Anwendungen, die unter Typ 1 und 2 genannt sind, die mindestens eine schaltbare, statische oder variable Anzeigevorrichtung enthalten wie Trennscheiben, die Anzeigen wie "Bitte nicht stören", "Schalter nicht besetzt" enthalten, Auto-Spiegel, die Anzeigen beliebiger Art enthalten, wie Anzeige der Temperatur, Störungen im Fahrzeug, beispielsweise Öltemperatur, offene Türen, Zeit, Himmelsrichtung.

Beispiele

Beispiel 1

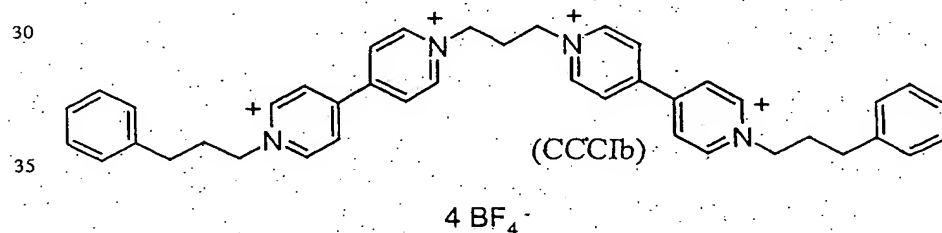
[0097] Zu 15.0 g 4,4'-Bipyridyl in 90 ml Toluol wurden bei 70°C 9.6 g 3-Phenyl-1-brompropan während 45 min getropft. 24 h wurde bei Rückflußtemperatur gerührt, abgekühlt und abgesaugt. Der Feststoff wurde in 90 ml Toluol 4 h bei Rückflußtemperatur gerührt, abgekühlt, abgesaugt und mit Toluol gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum erhielt man 14.3 g (85% d. Th.) 4-(4-Pyridyl)-1-(3-phenylpropyl)pyridiniumbromid.

[0098] 2.5 g hiervon wurden zusammen mit 0.7 g 1,3-Dibrompropan in 35 ml Butyrolacton unter Zusatz von 0.1 g Tetrabutylammoniumiodid 48 h bei 70°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt, mit wenig Butyrolacton und Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhielt 3.0 g (94% d. Th.) der elektrochromen Substanz der Formel (CCCIa) als beigefarbenes Pulver



[0099] ¹H-NMR ([D₆]-DMSO): δ = 2.36 (quint.), 2.71 (t), 2.83 (quint.), 4.78 (t), 4.93 (t), 7.24 (m), 8.88 (dd), 9.5 (dd).

[0100] 2.0 g hiervon wurden in 45 ml Methanol zum Rückfluß erhitzt. 5.7 g Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat wurden zugesetzt. Nach 30 min Kochen unter Rühren wurde die Suspension abgekühlt und abgesaugt. Der Feststoff wurde erneut in 45 ml Methanol eingetragen, mit 2.9 g Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat versetzt und 4 h unter Rühren gekocht. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhielt 1.5 g (72% d. Th.) (CCCIb)

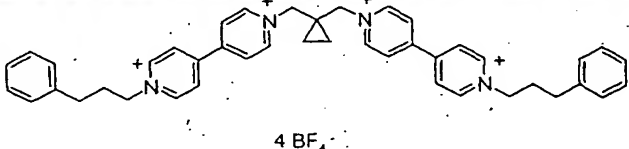
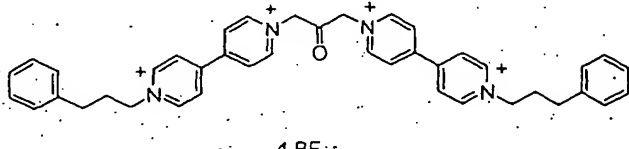
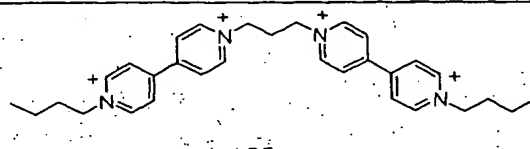
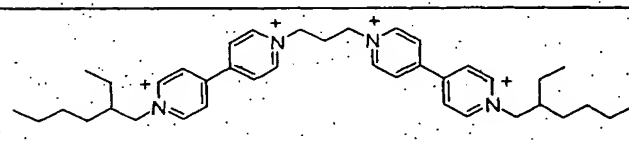
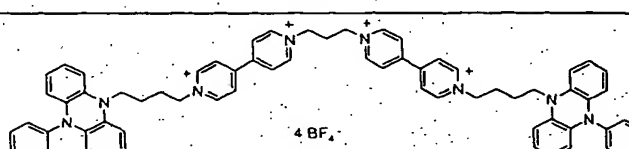
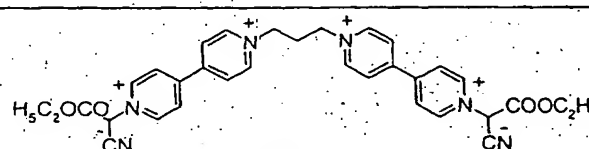
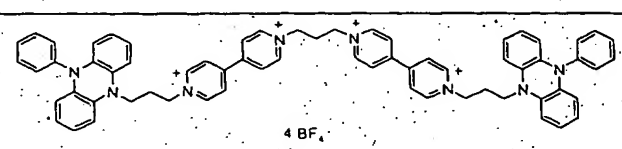


als beiges Pulver.

[0101] Cyclisches Voltammogramm (aufgenommen in Acetonitril, Leitsalz Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat, glassy Carbon-Elektrode, v = 200 mV/s, Referenzelektrode Ag/AgCl, Potential umgerechnet auf NHE): E₁ = -858 mV, E₂ = -311 mV, ΔE = 547 mV.

[0102] Analog wurden die folgenden elektrochromen Verbindungen hergestellt:

| Bei- spiel | Formel | Farbe (einer Zelle analog Beispiel 4) | ΔE (bestimmt analog Beispiel 1) |
|---------------|-------------------------------------|---|---------------------------------------|
| 1a | <p>4 BF₄⁻</p> | rot | 550 mV |
| 1b | <p>4 BF₄⁻</p> | blau-stichig rot, 540 nm, 860 nm | 560 mV |

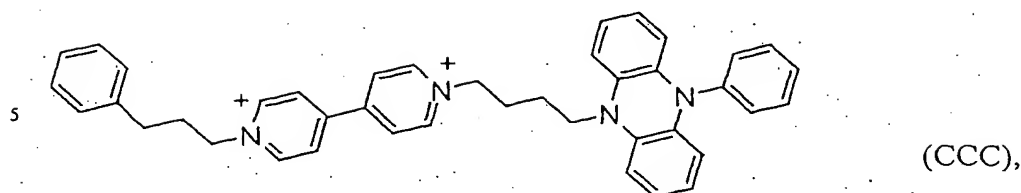
| Bei- spiel | Formel | Farbe (einer Zelle analog Beispiel 4) | ΔE (bestimmt analog Beispiel 1) |
|---------------|---|---|---|
| 1c |  4 BF ₄ ⁻ | rot | 548 mV |
| 1d |  4 BF ₄ ⁻ | violett | |
| 1e |  4 BF ₄ ⁻ | rot | |
| 1f |  4 BF ₄ ⁻ | rot | |
| 1g |  4 BF ₄ ⁻ | braun | 565 mV |
| 1h |  2 BF ₄ ⁻ | violett | |
| 1i |  4 BF ₄ ⁻ | braun | |

Beispiel 2

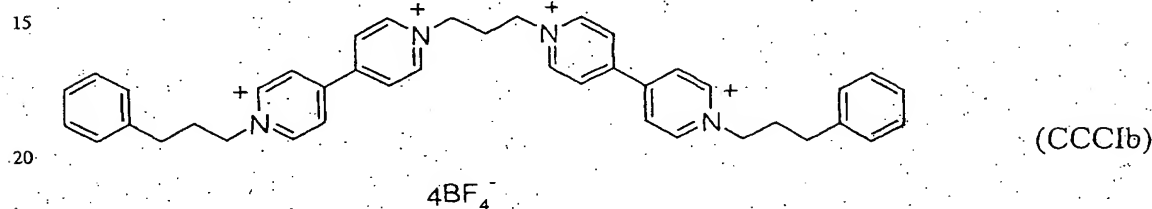
[0103] Gemäß Fig. 1 wurde eine Zelle aufgebaut. Es wurden hierzu zwei Glasplatten 1 und 2 benutzt, die auf einer Fläche mit ITO beschichtet sind.

[0104] Eine Mischung aus 97% photohärtendem Epoxikleber DELO-Katiobond® 4594 (DELO Industrieklebstoffe, Landsberg) und 3% Glaskugeln mit 200 µm Durchmesser wurde ringförmig 3 auf die mit ITO-beschichtete Seite der Glasplatte 1 so aufgetragen, dass eine 2 mm breite Öffnung 4 ausgespart wurde. Nun wurde die Glasplatte 2 so auf die Kleberraupe gelegt, dass die ITO-Schichten der beiden Platten 1 und 2 einander zugewandt waren und eine Geometrie entstand, wie in Fig. 1 gezeigt. Die Aushärtung des Klebers erfolgte durch 10-minütiges Belichten mit Tageslicht in der Nähe eines Fensters und anschließend für 20 min bei 105°C ohne Belichtung.

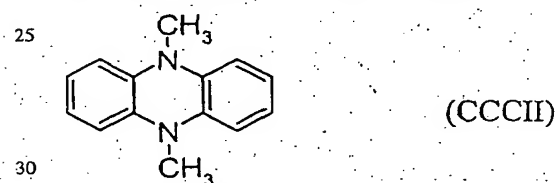
[0105] Eine Schale wurde unter Stickstoffatmosphäre mit einer Lösung gefüllt, die 0,02 molar an der elektrochromen Verbindung der Formel



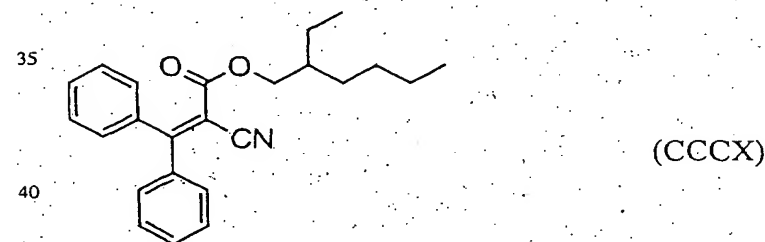
0,0025 molar an der elektrochromen Verbindung der Formel



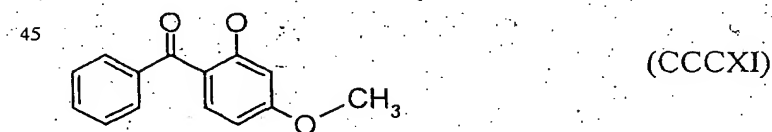
und 0,005 molar an der elektrochromen Verbindung der Formel



und jeweils 0,1 molar an den UV-Absorbieren der Formeln



und



50 in wasserfreiem, sauerstofffreiem Propylencarbonat war.

[0106] Dann wurde die Zelle unter Stickstoffatmosphäre senkrecht so in die Schale gestellt, dass die Öffnung 4 sich unterhalb des Flüssigkeitsspiegels befand. Die Schale mit der Zelle wurde in einen Exsiccator gestellt. Dieser wurde auf 0,05 mbar evakuiert und anschließend vorsichtig mit Stickstoff belüftet. Während der Belüftung stieg die elektrochrome Lösung durch die Öffnung 4 in die Zelle hinein und füllte bis auf eine kleine Blase das gesamte Volumen aus. Die Zelle wurde aus der Lösung entnommen, unter Stickstoffatmosphäre an der Öffnung 4 gereinigt, indem sie mit einem Papiertuch abgeputzt wurde, und mit dem photochemisch härtbaren Acrylatkleber DELO-Photobond® 4497 (DELO Industrieklebstoffe, Landsberg) verschlossen. Anschließend wurde 1 min unter Stickstoffatmosphäre mit der Lampe DELOLUX® 03 (DELO Industrieklebstoffe, Landsberg) die sich in einem Abstand von 8 cm zur Öffnung 4 befand, belichtet und bei Raumtemperatur über Nacht unter Stickstoffatmosphäre ausgehärtet.

60 [0107] Durch Anlegen einer Spannung von 1,2 V an die beiden Platten 1 und 2 färbte sich die Zelle rasch schwarz. Durch Abschalten der Spannung und Kurzschließen der Kontakte verschwand die Färbung wieder rasch. 100 000 solcher Schaltzyklen wurden ohne Veränderung des Schaltverhaltens überstanden.

[0108] Im gefärbten Zustand zeigte die Zelle Absorptionsmaxima bei 399 nm, 466 nm, 550 nm, 606 nm, 665 nm und 738 nm mit den jeweiligen Extinktionen von 3,99, 1,64, 1,35, 1,36, 0,95 und 0,65.

65

Beispiel 3

[0109] Es wurde eine Zelle gebaut wie in Beispiel 2 beschrieben, jedoch wurde die elektrochrome Verbindung der For-

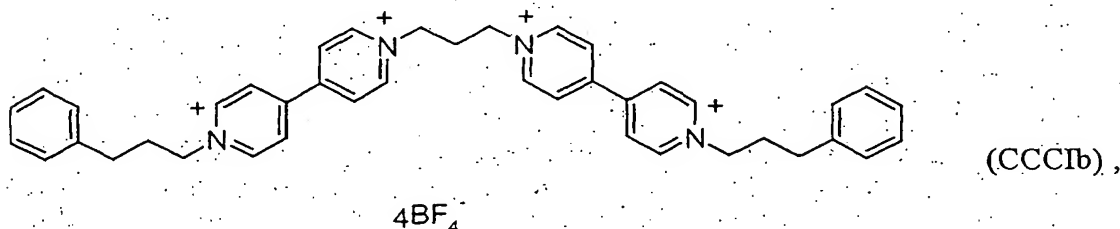
mel (CCCII) in 0,01 molarer Konzentration eingesetzt.

[0110] Durch Anlegen einer Spannung von 1,2 V an die beiden Platten 1 und 2 färbte sich die Zelle rasch schwarz. Durch Abschalten der Spannung und Kurzschließen der Kontakte verschwand die Färbung wieder rasch. 100 000 solcher Schaltzyklen wurden ohne Veränderung des Schaltverhaltens überstanden.

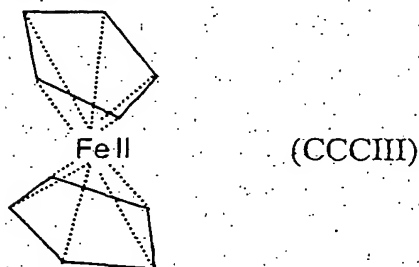
[0111] Im gefärbten Zustand zeigte die Zelle Absorptionsmaxima bei 399 nm, 466 nm, 550 nm, 606 nm, 665 nm und 738 nm mit den jeweiligen Extinktionen von 5,36, 2,06, 1,78, 1,82, 1,25 und 0,81.

Beispiel 4

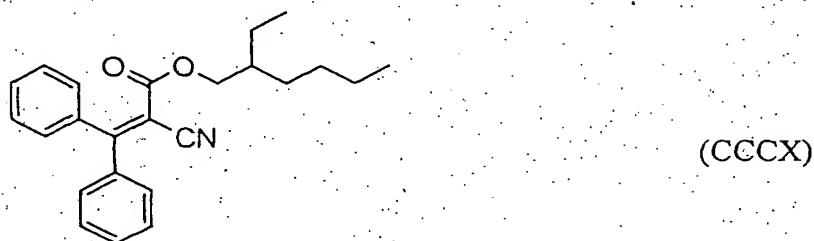
[0112] Es wurde eine Zelle gebaut wie in Beispiel 2 beschrieben, jedoch wurde eine Lösung eingefüllt, die 0,01 molar an der elektrochromen Verbindung der Formel



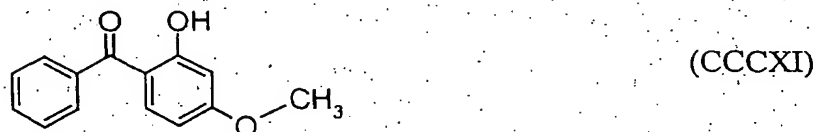
0,02 molar an Ferrocen



und jeweils 0,1 molar an den UV-Absorbern der Formeln



und



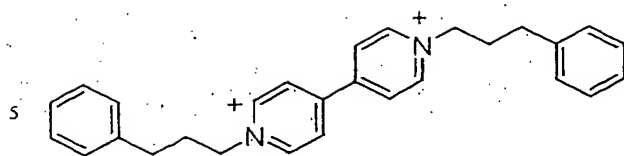
in wasserfreiem, sauerstofffreiem Propylencarbonat war.

[0113] Durch Anlegen einer Spannung von 0,9 V an die beiden Platten 1 und 2 färbte sich die Zelle rasch rot. Durch Abschalten der Spannung und Kurzschließen der Kontakte verschwand die Färbung wieder rasch. 100 000 solcher Schaltzyklen wurden ohne Veränderung des Schaltverhaltens überstanden.

[0114] Im gefärbten Zustand zeigte die Zelle Absorptionsmaxima bei 538 nm 847 nm mit den jeweiligen Extinktionen von 1,2 und 0,64.

Beispiel 5

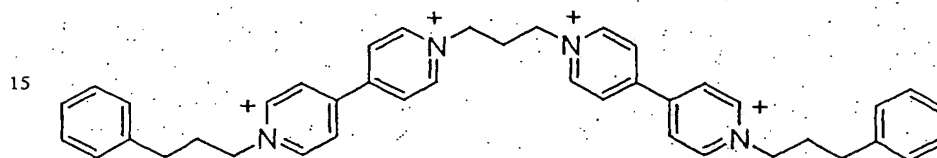
[0115] Es wurde eine Zelle gebaut wie in Beispiel 2 beschrieben, jedoch wurde eine Lösung eingefüllt, die 0,02 molar an der elektrochromen Verbindung der Formel



(CCCIv),



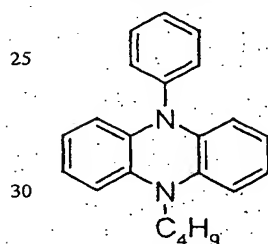
0,007 molar an der elektrochromen Verbindung der Formel



(CCCIb)

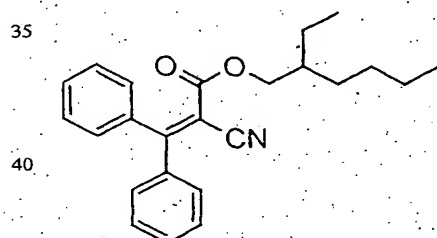


und 0,03 molar an der elektrochromen Verbindung der Formel



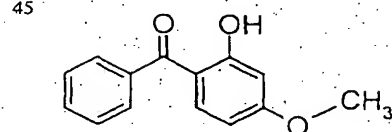
(CCCV)

und jeweils 0,1 molar an den UV-Absorbieren der Formeln



(CCCX)

und



(CCCXI)

in wasserfreiem, sauerstofffreiem Propylencarbonat war.

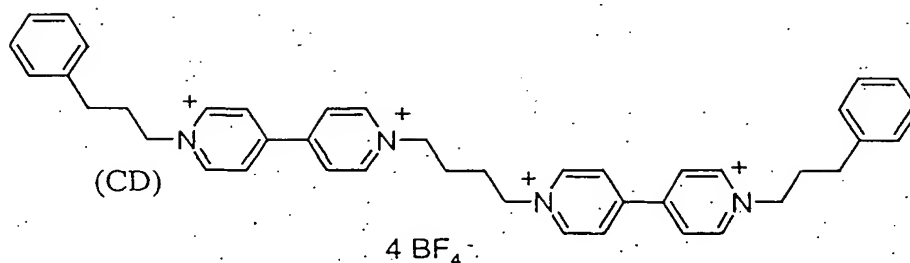
[0116] Durch Anlegen einer Spannung von 0,9 V an die beiden Platten 1 und 2 färbte sich die Zelle rasch schwarz. Durch Abschalten der Spannung und Kurzschließen der Kontakte verschwand die Färbung wieder rasch. 100 000 solcher Schaltzyklen wurden ohne Veränderung des Schaltverhaltens überstanden.

Beispiel 6

Vergleichsbeispiel, nicht erfindungsgemäß

60 [0117] Analog zu Beispiel 1 wurde unter Verwendung von 1,4-Dibrombutan an Stelle von 1,3-Dibrompropan die elektrochrome Substanz der Formel

65



als weißes Pulver hergestellt.

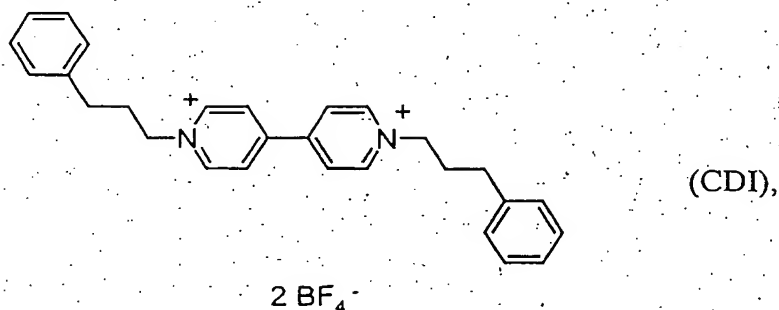
[0118] Cyclisches Voltammogramm (aufgenommen wie in Beispiel 1): $E_1 = -818$ mV, $E_2 = -375$ mV, $\Delta E = 443$ mV.

[0119] Es wurde analog zu Beispiel 4 eine Zelle hergestellt, die statt der elektrochromen Verbindung der Formel (CCCCb) 0,01 molar an der elektrochromen Verbindung der Formel (CD) war. Wurden 0,9 V an die Zelle angelegt, so färbte sie sich blau mit Absorptionsmaxima bei 555 nm, 605 nm, 660 nm und 733 nm und den entsprechenden Extinktionen von 0,59, 0,63, 0,36 und 0,22.

Beispiel 7

Vergleichsbeispiel, nicht erfindungsgemäß

[0120] Elektrochrome Verbindung der Formel



bekannt aus WO 98/44384, Formel C1.

[0121] Cyclisches Voltammogramm (aufgenommen wie in Beispiel 1): $E_1 = -810$ mV, $E_2 = -390$ mV, $\Delta E = 420$ mV.

Beispiel 8

Tageslichtechtheit, erfindungsgemäß

[0122] Es wurde eine Zelle hergestellt wie in Beispiel 2 beschrieben, die mit einer Lösung gefüllt wurde, die 0,01 molar an der Verbindung der Formel (CCCCb) (s. Beispiel 2) und 0,02 molar an der Verbindung der Formel (CCCCII) (s. Beispiel 2) in wasserfreiem, sauerstofffreiem Propylencarbonat war und keine UV-Absorber enthielt.

Beispiel 9

Tageslichtechtheit, Vergleichsbeispiel

[0123] Es wurde eine Zelle hergestellt wie in Beispiel 2 beschrieben, die mit einer Lösung gefüllt wurde, die 0,02 molar an der Verbindung der Formel (CCCCIV) (s. Beispiel 5) und 0,02 molar an der Verbindung der Formel (CCCCII) (s. Beispiel 2) in wasserfreiem, sauerstofffreiem Propylencarbonat war und keine UV-Absorber enthielt.

Lichtstabilitätstest

[0124] Zum Test der Lichtstabilität wurden Zellen gemäß Beispiel 8 gemeinsam mit Referenzzellen gemäß Beispiel 9 bei einer Betriebsspannung von 0,9 V in einem Testgerät Suntest CPS+ der Firma Atlas, Linsengericht-Altenhaßlau ausgerüstet mit der Filterschale A und einer Bestrahlungsleistung von 765 W/m² belichtet.

[0125] Vor Beginn der Bestrahlung wurden mit einem Absorptionsphotometer Cary 4G der Firma Varian, Darmstadt Absorptionsspektren jeder Zelle im geschalteten (0,9 V) und im ungeschalteten Zustand (0 V) aufgenommen.

[0126] Die Bestrahlung erfolgte in gewissen Intervallen (s. Tabelle). Nach jedem Bestrahlungsintervall wurden wieder Absorptionsmessungen in geschalteten und ungeschalteten Zustand durchgeführt. Aus diesen Messungen wurden die Differenzspektren gebildet, wobei jeweils im geschalteten und ungeschalteten Zustand die aktuellen Spektren minus der Ausgangsspektren aufgetragen werden.

[0127] Die Schädigung der Zelle wurde durch die Abnahme des elektrochromen Hubes definiert. Dies bedeutet die Abnahme der Transmissionsänderung bei einer bestimmten Wellenlänge.

[0128] Ausgewertet wurde die Maximumswellenlänge bei 538 nm bei Zellen des Beispiels 8 und bei 605 nm bei Zellen des Beispiels 9. Bei der Auswertung der Differenzspektren muß beachtet werden, daß Änderungen der Transmission im ungeschalteten Zustand auch in den Differenzspektren des geschalteten Zustands auftauchen und dort substrahiert werden müssen.

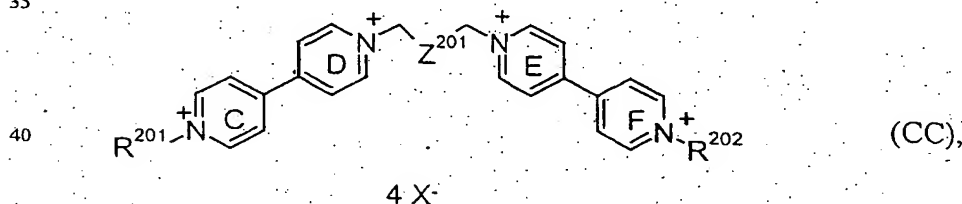
5 [0129] In der folgenden Tabelle sind die Abnahme des elektrochromen Hubs über die kumulierte Bestrahlungszeit für die erfindungsgemäße Zelle gemäß Beispiel 8 und als Vergleich dazu die Vergleichszelle gemäß Beispiel 9 aufgetragen.

| In % | 0 h | 70 h | 140 h | 210 h | 250 h | 500 h | 1100 h |
|---------------------------|-----|------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 10 Zelle gemäß Beispiel 8 | 100 | 97 | 92 | 86 | - | 81 | 55 |
| 15 Zelle gemäß Beispiel 9 | 100 | 84 | 58 | 44 | 40 | - | - |

20 [0130] Definiert man eine signifikante Schädigung der Zelle aus Verlust von 20% des elektrochromen Hubs, so ergibt sich bei der Zelle des Beispiels 9 (nicht erfindungsgemäß) eine Stabilität von ca. 85 Stunden. Mit dem erfindungsgemäßen verbrückten Viologen (Beispiel 8) erhöht sich diese Stabilität auf 500 Stunden, dies entspricht einer Verbesserung um einen Faktor 6.

Patentansprüche

25 1. Elektrochrome Vorrichtung, enthaltend ein Paar Glas- oder Kunststoffplatten oder Kunststofffolien, von denen mindestens eine Platte oder Folie, vorzugsweise beide Platten oder Folien auf jeweils einer Seite mit einer elektrisch leitfähigen Beschichtung versehen sind, von denen wenigstens eine Platte oder Folie und ihre leitfähige Beschichtung transparent sind, von denen die andere verspiegelt sein kann und von denen wenigstens bei einer der beiden Platten oder Folien die elektrisch leitfähige Schicht in getrennte, einzeln kontaktierte Flächensegmente aufgeteilt sein kann, wobei die Platten oder Folien über einen Dichtungsring auf den Seiten ihrer leitfähigen Beschichtung zusammengefügt sind, und das Volumen, gebildet aus den beiden Platten oder Folien und dem Dichtungsring, mit einem elektrochromen Medium gefüllt ist, das mindestens eine reduzierbare elektrochrome Substanz OX_2 und mindestens eine oxidierbare elektrochrome Substanz RED_1 enthält, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein OX_2 der Formel



45 entspricht,
worin
 R^{201} und R^{202} unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Aralkyl, Aryl, $-[C(PQ)]^-$ oder eine bivalente Brücke B stehen,
 Z^{201} für einen bivalenten Rest der Formeln $CR^{210}R^{211}$, O, C=O oder o-Phenylen steht,
50 R^{210} und R^{211} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen oder
 $CR^{210}R^{211}$ für C_3 - bis C_7 -Cycloalkan-1,1-diyl steht,
die Ringe C, D, E und F unabhängig voneinander durch bis zu 4 Alkyl- und/oder Alkoxy-Reste substituiert sein können oder die Ringe C und D bzw. die Ringe E und F über eine $-(CH_2)_4-$ oder $-CH=CH-CH=CH-$ Brücke verbunden sein können,
P und Q unabhängig voneinander für -CN oder -COO-Alkyl stehen und
55 X^- für ein Anion steht.

2. Elektrochrome Vorrichtung gemäß Anspruch 1,
worin
 R^{201} und R^{202} unabhängig voneinander für C_1 - bis C_{18} -Alkyl, C_3 - bis C_8 -Cycloalkyl, C_2 - bis C_{18} -Alkenyl, C_7 - bis C_{10} -Aralkyl, C_6 - bis C_{10} -Aryl oder $-[C(CN)_2]^-$, $-[C(CN)COO-C_1-]$ bis $-C_4-Alkyl]^-$ oder $-[C(COO-C_1-]$ bis $-C_4-Alkyl)_2]^-$ stehen,
60 Z^{201} für CH_2 , C=O oder o-Phenylen steht,
die Ringe C, D, E und F unabhängig voneinander durch bis zu 4 Methyl-Reste substituiert sein können oder die Ringe C und D bzw. die Ringe E und F über eine $-(CH_2)_4-$ oder $-CH=CH-CH=CH-$ Brücke verbunden sein können und
65 X^- für ein Anion steht.

3. Elektrochrome Vorrichtung gemäß Anspruch 1,
worin
mindestens einer der Reste R^{201} und R^{202} für eine bivalente Brücke B steht und gegebenenfalls der andere für C_1 -

bis C_{18} -Alkyl, C_3 - bis C_8 -Cycloalkyl, C_2 - bis C_{18} -Alkenyl, C_7 - bis C_{10} -Aralkyl, C_6 - bis C_{10} -Aryl oder $-[C(CN)_2]^-$, $-[C(CN)COO-C_1\text{-bis-}C_4\text{-Alkyl}]^-$ oder $-[C(COO-C_1\text{-bis-}C_4\text{-Alkyl})_2]^-$ steht,

Z^{201} für CH_2 , $C=O$ oder o-Phenylen steht,

die Ringe C, D, E und F unabhängig voneinander durch bis zu 4 Methyl-Reste substituiert sein können oder die Ringe C und D bzw. die Ringe E und F über eine $-(CH_2)_4$ - oder $-CH=CH-CH=CH-$ Brücke verbunden sein können

und

X^- für ein Anion steht,

wobei über die Brücke B eine weitere elektrochrome Substanz der Formel (CC) angebunden sein kann oder aber eine andere elektrochrome Substanz OX_2 bzw. RED_1 .

4. Elektrochrome Vorrichtung gemäß Anspruch 2,

worin

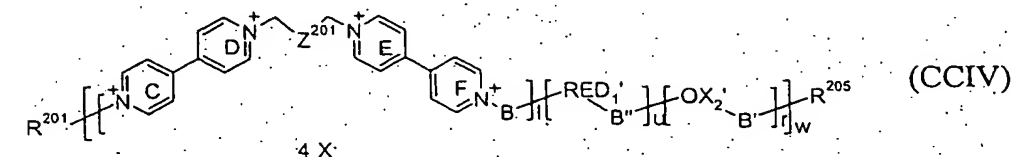
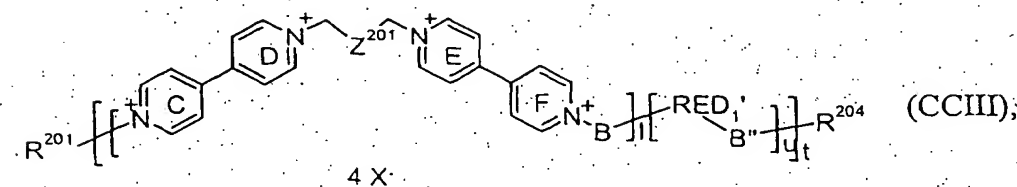
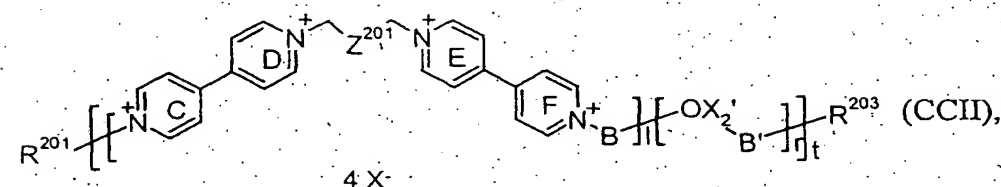
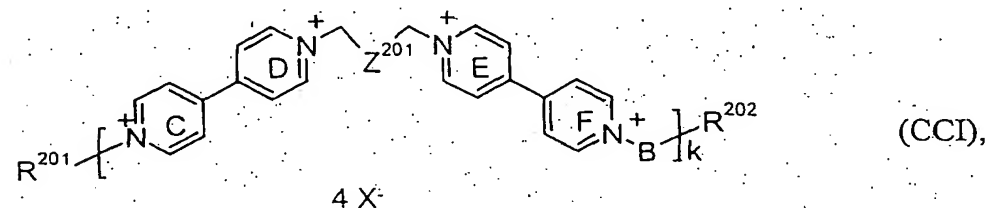
R^{201} und R^{202} unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Benzyl, Phenethyl, Phenylpropyl, Phenylbutyl oder Phenyl stehen,

Z^{201} für CH_2 , $C=O$ oder o-Phenylen steht,

die Ringe C und D bzw. die Ringe E und F über eine $-CH=CH-CH=CH-$ Brücke verbunden sein können und

X^- für ein Anion steht.

5. Elektrochrome Vorrichtung gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Formel (CC) Bestandteil einer der Formeln



ist,

worin

R^{201} und $-B-R^{202}$ unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Benzyl, Phenethyl, Phenylpropyl, Phenylbutyl oder Phenyl stehen oder

R^{201} und R^{202} in Formel (CCI) gemeinsam eine direkte Bindung bedeuten,

und

R^{201} in Formel (CCII), (CCIII) und (CCIV) für $-B-[OX_2-B']_n-R^{203}$ beziehungsweise $-B-[RED_1-B'']_n-R^{204}$ beziehungsweise $-B-[RED_1-B'']_n-[OX_2-B']_m-R^{205}$ stehen kann,

Z^{201} für CH_2 , $C=O$ oder o-Phenylen steht,

die Ringe C und D bzw. die Ringe E und F über eine $-CH=CH-CH=CH-$ Brücke verbunden sein können,

B, B' und B'' unabhängig voneinander für eine bivalente Brücke stehen,

$-B'-R^{203}$, $-B''-R^{204}$ und $-B'-R^{205}$ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pen-

tyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Benzyl, Phenethyl, Phenylpropyl, Phenylbutyl oder Phenyl stehen,
 OX₂' für den Rest eines reversibel elektrochemisch reduzierbaren Redoxsystems steht, und
 RED₁' für den Rest eines reversibel elektrochemisch oxidierbaren Redoxsystems steht,
 k für eine ganze Zahl von 2 bis 1000 steht,

l, r und u unabhängig für eine ganze Zahl von 1 bis 100 stehen,

t und w unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 1000 stehen und

X⁻ für ein Anion steht.

6. Elektrochrome Vorrichtung der Formel (CCIII) gemäß Anspruch 5, worin l, u und t 1 bedeuten.

7. Elektrochrome Vorrichtung gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie

a) eine elektrochrome Substanz OX₂ der Formeln (CC) oder (CCI) enthält und zusätzlich eine elektrochrome Substanz OX₂ der Formel (I) und eine elektrochrome Substanz RED₁ der Formel (XXVI) enthält oder eine elektrochrome Substanz OX₂-B-RED₁, die als OX₂ einen Rest der Formel (I) und als RED₁ einen Rest der Formel (XXVI) enthält, und gegebenenfalls eine elektrochrome Substanz RED₁ der Formel (XXVI) enthält oder

b) eine elektrochrome Substanz der Formel (CCIII) enthält und zusätzlich eine elektrochrome Substanz OX₂ der Formel (I) und gegebenenfalls eine elektrochrome Substanz RED₁ der Formel (XXVI) enthält oder eine elektrochrome Substanz OX₂-B-RED₁, die als OX₂ einen Rest der Formel (I) und als RED₁ einen Rest der Formel (XXVI) enthält, und gegebenenfalls eine elektrochrome Substanz RED₁ der Formel (XXVI) enthält.

8. Elektrochrome Substanz einer der Formeln (CC) bis (CCIV),

worin die Reste die in den Ansprüchen 1 bis 6 angegebenen Bedeutungen besitzen,

wobei aber in Formel (CC)

R²⁰¹ und R²⁰² nicht gleichzeitig Methyl, Ethyl oder Benzyl bedeuten dürfen, wenn Z²⁰¹ CH₂ bedeutet und

R²⁰¹ und R²⁰² nicht gleichzeitig Benzyl bedeuten dürfen, wenn Z²⁰¹ o-Phenylen bedeutet und

wobei aber in Formel (CCI) nicht gleichzeitig

Z²⁰¹ für o-Phenylen steht,

R²⁰¹ und R²⁰² gemeinsam eine direkte Bindung bedeuten,

k für 1 steht und

B für o-Phenylen oder -(CH₂)₃- steht.

9. Elektrochromes Medium, das mindestens eine elektrochrome Substanz einer der Formeln (CC) bis (CCIV) enthält, worin die Reste die in den Ansprüchen 1 bis 6 angegebenen Bedeutungen besitzen.

10. Verwendung der elektrochromen Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 als Fenster oder Trennscheibe oder Sichtschutzscheibe oder Verglasung oder Dachverglasung oder Lichtfilter oder Spiegel oder Anzeigevorrichtung.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

Figur 1

